

**Univerzitet u Beogradu**  
**Fakultet za fizičku hemiju**

**Sanja I. Stevanović**

**SINTEZA I KARAKTERIZACIJA PLATINSKIH  
LEGURA ZA ANODNE REAKCIJE  
U GORIVIM SPREGOVIMA**

**doktorska disertacija**

**Beograd, 2013.**

Mentor: dr Dragica Minić

Redovni profesor Fakulteta za fizičku hemiju, Univerzitet Beograd

Komentor: dr Vladislava Jovanović

Naučni savetnik IHTM-a, Univerzitet Beograd

Članovi komisije:

Dr Nikola Vukelić

vanredni profesor Fakulteta za fizičku hemiju, Univerzitet Beograd

Dr Vladimir Pavlović

Redovni profesor na Poljoprivrednom fakultetu, Univerzitet Beograd

Datum odbrane:

Na podršci i pomoći koja mi je pružena tokom izrade ovog rada želim najsrdačnije da se  
zahvalim

Svojim mentorkama:

Prof. Dr Dragici Minić na poverenju koje mi je ukazala pruživši mi saradnju i svesrdnoj pomoći tokom izrade disertacije, kao i na sugestijama i savetima koje mi je brižno davala još od studentskih dana.

Dr Vladislavi Jovanović, inicijatoru i rukovodiocu ovog rada, na nesebično prenetom znanju i svim dragocenim savetima koje mi je davala tokom izrade eksperimentalnog dela rada kao i za mnogobrojne korisne diskusije i sugestije prilikom obrade i interpretacije dobijenih rezultata. Takođe veliku zahvalnost izražavam ne samo za vrhunsku profesionalnu pomoć već i za podršku, razumevanje i usmeravanje u svim aspektima mog naučno-istraživačkog sazrevanja.

Profesorima dr Nikoli Vukeliću i dr Vladimiru Pavloviću na učešću u odbrani ove doktorske disertacije.

Takođe se zahvaljujem dr Dušanu Tripkoviću na intenzivnoj saradnji, idejama i usmeravanju prilikom izvođenja površinskih karakterizacija sintetizovanih katalizatora kao i dr Vladimiru Tripkoviću koji je zaslužan za teorijska modelovanja sistema i DFT proračune u ovom radu. Dr Jeleni Lović se zahvaljujem na rezultatima iz komercijalnih katalizatora.

Od sveg srca se zahvaljujem Milki, Nebojši i Maji, kolegama iz Centra za elektrohemiju, IHTM-a na svakodnevnoj podršci.

Sanja Stevanović

## Izvod

Pronalazak novih materijala koji mogu da reše probleme u oblasti proizvodnje, konverzije i skladištenja energije sa ciljem da se izbegne korišćenje fosilnog goriva kao jednog od velikih zagađivača prirode je najveći izazov današnjice. Dobra alternativa fosilnom gorivu su gorive ćelije jer imaju visoku energetska efikasnost a malu štetnost za okolinu. Iako su u dosadašnjim istraživanjima najbolju efikasnost pokazale gorive ćelije sa vodonikom kao gorivom, skladištenje, rukovanje i distribucija vodonika je još uvek velika barijera za njihovu rasprostranjeniju primenu. Korišćenje tečnih goriva kao što su metanol, etanol ili mravlja kiselina može da bude dobra zamena vodoniku. Platina je odličan katalizator za dehidrogenaciju malih organskih molekula, ali sa druge strane ima nekoliko značajnih nedostataka: visoku cenu i veoma veliku osetljivost na trovanje ugljen monoksidom kao ometajućim produktom tokom oksidacije ovih organskih molekula. Napori da se poboljšaju katalitičke sposobnosti i smanji količina platine u katalizatorima su usmereni ka dodatku metala kao što su kalaj ili rodijum. Takođe, elektrokatalitička sposobnost platinskih katalizatora ne zavisi samo od prirode dodatog metala već i od mnogobrojnih uslova tokom sinteze.

Predmet ove doktorske disertacije bio je da se ispita uticaj uvođenja kalaja i/ili rodijuma kod platinskih katalizatora na reakcije oksidacije etanola, ugljen monoksida i mravlje kiseline. U tu svrhu su korišćenjem mikrotalasnog modifikovanog poliol postupka sintetizovani su Pt/C, PtSn/C, Pt<sub>3</sub>Sn/C, PtRh/C i PtRhSn/C nanokatalizatori. Katalizatori su okarakterisani termogravimetrijskom analizom (TGA), rendgenostrukturnom analizom (XRD), skenirajućom tunelirajućom mikroskopijom (STM), transmissionom elektronskom mikroskopijom (TEM), energetska disperzionom atomskom analizom (EDX) i metodom ciklične voltametrije. STM analiza koloidnog katalizatora bez ugljenične podloge je pokazala malu veličinu čestica za sve sintetizovane katalizatore (dijametar oko 2 nm) sa uskom distribucijom čestica po veličini. Dobre karakteristike sintetizovanih katalizatora se mogu pripisati prednostima korišćenja mikrotalasne sinteze i modifikovanog poliol postupka. Brzim i uniformnim mikrotalasnim zagrevanjem smanjena je potreba za dugim zagrevanjem na visokim temperaturama, izbegnuti su temperaturski gradijenti i tako ubrzana redukcija metala, postignuta je homogena nukleacija i kraće vreme kristalizacije što je dovelo do formiranja malih metalnih čestica sa ujednačenom veličinom. TEM i XRD ispitivanja katalizatora sa ugljeničnom podlogom su pokazala povećanje veličine čestica nakon nanošenja na podlogu od ugljenika (prosečna veličina čestice je oko 3 nm). XRD analiza je pokazala da PtSn/C i

Pt<sub>3</sub>Sn/C katalizatori imaju mali stepen legiranja i imaju dve kristalne faze: Pt i Pt<sub>3</sub>Sn. Ostatak kalaja je prisutan u obliku malih čestica oksida kalaja. XRD dijagram za PtRhSn/C katalizator nije dobro definisan što ukazuje na veoma malu količinu metala i veoma malu kristaliničnost katalizatora. Oksidacija etanola je značajno poboljšana na Pt-Sn/C katalizatorima sa početkom oksidacije na potencijalu koji je oko 150 mV negativniji i tri puta većim strujama u odnosu na Pt/C katalizator. PtRh/C katalizator je pokazao blago povećanje aktivnosti u odnosu na Pt/C katalizator. Dodatak kalaja u PtRhSn/C katalizator je značajno poboljšao njegove karakteristike za reakciju oksidacije etanola zahvaljujući dobro izbalansiranom odnosu količine metalnih komponenti.

Uticao kalaja na katalitičku aktivnost PtSn/C katalizatora je ispitivan za reakciju oksidacije CO i mravlje kiseline pri uslovima kada je kalaj prisutan i na površini i u podpovršinskim slojevima, samo u podpovršinskim slojevima (skeleton struktura) i samo na površini ( adsorbovan na površinu katalizatora). Ovakve površine katalizatora dobijene su elektrohemijским tretiranjem površine katalizatora tj. cikliziranjem do oblasti dvojnog sloja, oblasti stvaranja oksida i u rastvoru zasićenim sa CO. Pokazano je da prisustvo kalaja na svim ispitivanim površinama pomera početak oksidacije CO za 0.4 V negativnije dok je oksidacija mravlje kiseline takođe poboljšana u odnosu na slično tretirani Pt/C. Poboljšanje aktivnosti se takođe ogleda i u sprečavanju nagomilavanja CO (nastaje kao međuprodukt u paralelnom putu reakcije oksidacije mravlje kiseline) na Pt atomima, zbog čega struje oksidacije konstantno rastu bez dostizanja platoa. PtSn/C katalizator sa skeleton površinom pokazuje povećanje aktivnosti za oksidaciju mravlje kiseline za oko dva puta u odnosu na Pt/C katalizator usled elektronskog uticaja kalaja iz podpovršinskih slojeva. DFT kalkulacije su potvrdile da je oksidacija CO na PtSn/C katalizatoru u nižoj oblasti potencijala rezultat bifunkcionalnog mehanizma u kome su OH vrste formirane na jako adsorbovanim atomima kalaja, kalaj oksidu i/ili legiranom kalaju. Adsorbovani atomi kalaja kao i SnO<sub>2</sub> ne samo da pomeraju početak oksidacije CO već povećavaju ukupnu kinetiku oksidacije CO tako što slabe jačinu kojom se CO vezuje u njihovoj blizini.

Dobra aktivnost Pt-Sn katalizatora je posledica bifunkcionalnog mehanizma u kome se na atomima platine dešava adsorbcija i dehidrogenacija molekula goriva dok kalaj snabdeva površinu katalizatora sa neophodnim OH vrstama na dosta nižim potencijalima u odnosu na platinu i na taj način dovodi do ranijeg početka oksidacije adsorbovanog CO (ili u slučaju C1 i C2 molekula – CO ometajućeg intermedijera koji se jako adsorbuje na platini) do CO<sub>2</sub>. Pored bifunkcionalnog mehanizma uticaj kalaja je i elektronski tj. usled elektronske interakcije između platine i legiranog kaja dolazi do slabljenja jačine veze kojom se ometajuće adsorbovane vrste vezuju na platini.

Ključne reči: PtSn/C katalizator, SnO<sub>2</sub>, CO oksidacija, oksidacija etanola i mravlje kiseline, DFT simulacije.

## Abstract

The development of new materials that can solve challenging problems in the areas of clean energy production, conversion and storage is topmost importance in the quest to find an alternative to environmentally unfriendly fossil-fuel use. Fuel cells are a valuable option since they have high energy efficiency and low pollutant emission. Although the best performance, so far, has been achieved using hydrogen as fuel, its storage, handling, and distribution appear to be important barriers for widespread application. Direct use of liquid fuels, such as methanol, ethanol and formic acid can be a convenient alternative. Pt is an excellent catalyst for dehydrogenation of small organic molecules but, on the other hand, has several significant drawbacks: high cost, extreme susceptibility to poisoning by CO and in the case of ethanol the main products of its oxidation are acetaldehyde and acetic acid, while CO<sub>2</sub> is produced at high potentials. Efforts to improve catalyst performance and minimize quantity of Pt in the catalyst have been centered on the addition of metals such as Sn and Rh. In general, electrocatalytic performance of the Pt-based catalysts considerably depends not only on the nature of the added metal, but also on a variety of conditions of the synthesis procedures which determine surface composition and morphology of synthesized materials.

In this work, carbon supported nanoparticles Pt/C, PtSn/C, Pt<sub>3</sub>Sn/C, PtRh/C and PtRhSn/C catalysts, synthesized by microwave assisted polyol method, were examined for ethanol oxidation in perchloric acid. The catalysts were characterized by thermogravimetric analysis (TGA), X-ray diffraction (XRD), scanning tunnelling microscopy (STM), TEM, EDX and cyclic voltammetry techniques. STM analysis of unsupported catalysts shows that the particles are small (diameter is ~ 2 nm) with a narrow size distribution, as a result of using polyol method with microwave heating. The fast and uniform microwave heating, reduces the temperature and concentration gradients thus accelerates the reduction of the metal ions and enables homogeneous nucleation and shorter crystallization time leading to formation of small uniform metal particles. TEM and XRD examinations of supported catalysts revealed an increase in particle size upon deposition on carbon support (diameter ~ 3 nm). XRD analysis shows that PtSn/C and Pt<sub>3</sub>Sn/C catalysts have low alloying degree and is composed of Pt and Pt<sub>3</sub>Sn phase. The rest of Sn is present in a form of very small tin oxide particles connected to Pt particles. XRD patterns of the PtRhSn/C catalyst are all broadened and diffraction peaks for Pt, Rh or Sn cannot be resolved separately, indicating a very small crystallinity. Oxidation of ethanol is significantly improved at Pt-Sn/C catalysts with the onset potential shifted for ~

150 mV to more negative values and the increase of activity for approximately three times in comparison to Pt/C catalyst. PtRh/C catalyst exhibited mild enhancement of overall electrochemical reaction in comparison to Pt/C. PtRhSn/C catalyst is highly active for the ethanol oxidation with the onset potential shifted for more than 150 mV to negative values and with currents nearly five times higher in comparison to Pt/C catalyst.

The role of Sn on catalytic activity was studied by comparing activities for CO and formic acid oxidation of PtSn/C catalyst having Sn both in surface and subsurface layers, skeleton structure of PtSn/C catalyst with Sn only in subsurface layers and Sn<sub>irr</sub> adsorbed at Pt/C catalyst with Sn only on the surface layer of the catalyst. Different surfaces were obtained by double-layer, oxide and CO annealing of the PtSn/C catalyst. The presence of Sn in any form at the surface shifts the onset potential for CO oxidation negatively by more than 0.4 V in comparison to similarly treated Pt/C catalysts. Formic acid oxidation is enhanced at any of PtSn/C surfaces in comparison to similarly treated Pt/C. This improvement is not only in lower onset potential and higher currents but above all in preventing accumulation of intermediate CO from parallel path to block Pt atoms and the currents are not entering plateau. Even skeleton PtSn/C catalyst exhibits improved activity for formic acid oxidation by a factor of 2 in comparison to Pt/C due to the electronic effect of subsurface Sn.

DFT simulations have confirmed that Sn in any form alloyed, oxide or as Sn<sub>irr</sub> on the surface is responsible for high catalytic activity observed for double layer, Ox.- and Sn<sub>irr</sub> modified surfaces. On the other hand, for CO-annealed surface the electronic effect from subsurface Sn is much milder. Increased oxidation rates for CO and formic acid oxidations are also attributed to weaken CO binding in vicinity of Sn and SnO<sub>2</sub> moieties.

The activity of Pt-Sn is attributed to a bi-functional mechanism in which molecules are adsorbed and dehydrogenated on Pt, whilst Sn supplies OH at significantly lower potentials than those on Pt, triggering earlier oxidation of the adsorbed CO (or in the case of C<sub>1</sub> and C<sub>2</sub> compounds reaction intermediates- CO-like species strongly adsorbed on adjacent Pt active sites) to carbon dioxide. Apart from enabling bi-functional mechanism, the electronic interaction between Pt and alloyed metal weakens the bond between adsorbed species and Pt thus also enhancing the activity of Pt-Sn catalysts.

**Keywords:** PtSn/C catalyst, SnO<sub>2</sub>, CO oxidation, ethanol and formic acid oxidation, DFT simulations

# Sadržaj

## Uvod

<b>1. Teorijski deo</b>	<b>1</b>
1.1. Gorive ćelije - generalni aspekt	1
1.2. PEM gorive ćelije	5
1.2.1. DAFC gorive ćelije	5
1.2.1.1. DMFC gorive ćelije	6
1.2.1.2. DEFC gorive ćelije– mehanizam oksidacije etanola	7
1.2.1.3. DAFC gorive ćelije- mehanizam oksidaciju mravlje kiseline	9
1.2.2. Reakcija elektrooksidacije CO	10
1.3. Elektrokatalizatori	14
1.3.1. Anodni katalizatori	14
1.3.2. Anodni katalizatori za oksidaciju mravlje kiseline	23
1.4. Podloga za platinske katalizore	24
1.5. Uticaj uslova sinteze na karakteristike platinskih katalizatora	25
1.6. Mikrotalasna sinteza	28
1.6.1. Teorijski aspekti mikrotalasnog dielektričnog zagrevanja	28
1.6.2. Principi mikrotalasne tehnologije	30
1.6.2.1. Dipolarna polarizacija	30
1.6.2.2. Kondukcioni mehanizam	31
1.6.2.3. Međupovršinska interakcija	31



1.7. Prednosti mikrotalasnog zagrevanja	32
<b>2. Ekperimentalni deo</b>	<b>33</b>
2.1. Eksperimentalne tehnike za karakterizaciju sintetizovanih katalizatora	33
2.1.1. Voltometrija	33
2.1.2. Skenirajuća tunelirajuća mikroskopija (STM)	34
2.1.2.1. Režim sa konstantnom strujom tunelovanja	35
2.1.2.2. Režim sa konstantnom visinom skeniranja	35
2.1.3. Termogravimetrijska analiza	36
2.1.4. Rendgenska difrakciona analiza polikristalnog materijala	37
2.1.4.1. Ritveldova analiza	39
2.1.4.2. Mikrostrukturna karakterizacija Ritveldovom metodom	41
2.1.5. Transmisiona elektronska mikroskopija	42
2.1.6. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) sa energetskom disperziona atomskom analizom (EDAX)	44
2.2. Kompjuterske simulacije primenom Teorije Funkcionala Gustine (Density Functional Theory, DFT)	46
2.3. Eksperimentalne procedure	49
2.3.1. Elektrode	49
2.3.2. Katalizatori - sinteza Pt/C, PtSn/C, Pt <sub>3</sub> Sn/C, PtRh/C i PtRhSn/C katalizatora	49
2.3.3. Modifikovanje površine Pt/C i PtSn/C katalizatora	50
2.3.4. Suspenzije katalizatora za elektrohemijsko ispitivanje	50
2.4. Karakterizacija sintetizovanih katalizatora	51

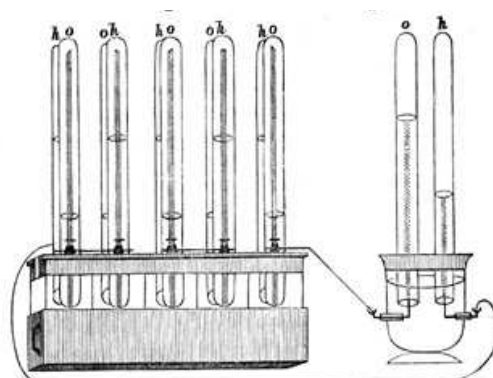
<b>3. Rezultati i diskusija</b>	54
3.1. Karakterizacija katalizatora STM, EDX, TGA, TEM i XRD tehnikama	54
3.1.1. STM karakterizacija katalizatora	54
3.1.2. EDX i TGA karakterizacija katalizatora	59
3.1.3. TEM karakterizacija katalizatora	61
3.1.4. XRD karakterizacija katalizatora	63
3.2. Oksidacija etanola na sintetizovanim katalizatorima	71
3.2.1. Elektrohemijska karakterizacija sintetizovanih katalizatora metodom ciklične voltametrije i oksidacije adsorbovanog CO	71
3.2.2. Elektrohemijska oksidacija etanola na sintetizovanim katalizatorima	77
3.3. Elektrohemijsko ispitivanje uticaja prisustva kalaja u platinskim katalizatorima	91
3.3.1. Elektrohemijska karakterizacija tretiranih PtSn/C katalizatora metodom ciklične voltametrije	92
3.3.2. Elektrohemijska karakterizacija tretiranih PtSn/C katalizatora oksidacijom adsorbovanog CO	100
3.3.3. Oksidacija mravlje kiseline na tretiranim katalizatorima	104
3.4. Kompjuterske simulacije primenom Teorije Funkcionala Gustine – DFT analiza uticaja prisustva kalaja u platinskim katalizatorima –	111
<b>4. Zaključak</b>	118
<b>5. Literatura</b>	124

# 1. Teorijski deo

## 1.1. Gorive ćelije – generalni aspekt

Energija kao veoma potreban resors u ljudskom životu, mnogo decenija je dobijana iz fosilnog goriva. Danas su zbog sve većeg zagađenja čovekove okoline, smanjenja resursa fosilnih goriva i drugih problema, razvijeni mnogi vidovi alternativne energije sa idejom da zamene energiju dobijenu iz fosilnih goriva. Energija gorivih ćelija je jedna od takvih alternativnih energija. Iako gorive ćelije još uvek ne mogu da se takmiče sa mašinama sa sagorevanjem i gasno - parnim turbinama zbog mnogo više cene, slabije snage i performansi, nedovoljne stabilnosti i trajanja<sup>1</sup>, mnogi naučnici veruju da je njihov progres u toku i da će gorive ćelije postati primarni izvori energije.

Početak razvoja gorivih ćelija je vezan za rad britanskog naučnika Sir William Robert Grove-a u devetnaestom veku. Njegov eksperiment elektrolize (korišćenje eliktriciteta za razdvajanje vode na vodonik i kiseonik ) iz 1839. godine uzima se kao početak uvođenja pojma uređaja koji će nešto kasnije biti nazvan goriva ćelija. Grove je zaključio da je moguće obrnuti proces elektrolize i generisati elektricitet iz reakcije između kiseonika i vodonika. Da bi dokazao pretpostavku on je uneo dve platinske trake u odvojene zatvorene boce, jedna je sadržavala vodonik a druga kiseonik. Kada je ove posude uronio u razblaženi rastvor sumporne kiseline naelektrisanje je počelo da teče između dve elektrode i voda je formirana u boci sa gasom. U želji da poveća dobijeni napon, Grove je povezo nekoliko ovih uređaja u seriju i proizveo uređaj koji je nazvao "gasna baterija" koja je ilustrovana na slici 1.



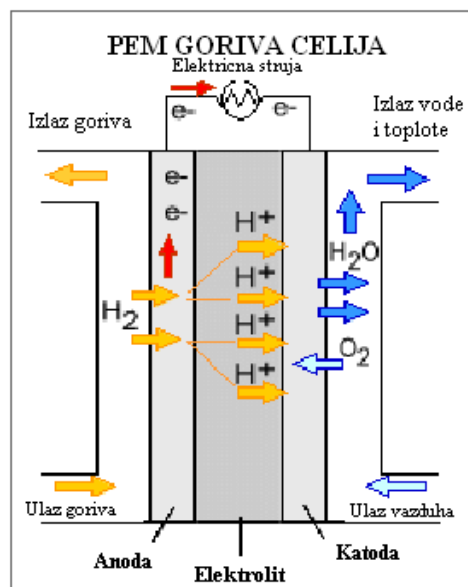
Slika 1. Grove-ova goriva ćelija<sup>2</sup>

Termin "goriva ćelija" su prvi upotreбили hemičari Ludwig Mond i Charles Langer 1889. godine i to za napravljeni uređaj koji je koristio vazduh i industrijski plin. Uskoro je postalo očigledno da je potrebno uložiti mnogo naučnih napora kako bi se prevazišli problemi komercijalizacije ovakve tehnologije pa je veliko interesovanje za Grove-ov uređaj počelo da opada.

Sledeće veliko poglavlje u istoriji gorivih ćelija je započeo Dr Francis Thomas Bacon, inženjer Kembridž Univerziteta. On je 1932. godine oživeo mašinu koju su razvili Mond i Langer i uradio brojne modifikacije originalnog dizajna. To je uključivalo zamenu platinskih elektroda sa jeftinijom mrežom od nikla. Takođe je zamenio sumpornu kiselinu alkalnim elektrolitom kalijum hidroksidom, substancom manje korozivnom za elektrode. Uređaj koji je on je nazvao "Bacon-ova ćelija" se smatra začetkom alkalnih gorivih spregova. Međutim, produktivnu gorivu ćeliju Bacon je uspeo da dobije tek dvadeset sedam godina kasnije kada je njegov uređaj proizveo 5 kW snage, dovoljne da pokrene mašinu za zavarivanje. Godinu dana kasnije Harry Karl Ihring je demonstrirao rad prve gorive ćelije povezane sa vozilom. Kombinovanjem 1008 ćelija on je dobio uređaj koji je proizvodio 15 kW i mogao je da pokrene traktor. Ovi uređaji su pomogli da se učvrsti put ka komercijalizaciji gorivih ćelija koje poznajemo danas.

Sa pronalaskom dinamita (W. Von Siemens) i uvođenjem mašine sa unutrašnjim sagorevanjem (N. A. Otto i R. Diesel) relativno jeftini izvori energije su preplavili tržište pa je istraživanje uređaja koji konvertuju hemijsku energiju u električnu ponovo opalo. Međutim, 1960. godine gorive ćelije su ponovo uzete u razmatranje i tada je konstruisana PEM goriva ćelija sa membranom propustljivom za protone koja je našla primenu u programima svemirske tehnologije i vojnoj industriji.

Gorive ćelije su visoko efikasni elektrohemijski izvori energije. One direktno konvertuju hemijsku energiju skladištenog goriva u električnu energiju. Šematski prikaz principa rada gorive ćelije prikazan je na slici 2.



Slika 2. Princip rada gorive ćelije sa membranom propustljivom za protone

(PEM- proton exchange membrane) gorive ćelije<sup>3</sup>

Gorivo (obično vodonik) se elektrohemijski oksiduje (oksidant je obično čist kiseonik ili vazduh) do vode. Ukupna redoks reakcija obuhvata dve polureakcije koje se dešavaju na dve elektrode (anoda i katoda). Jonski provodan elektrolit (često čvrsti elektrolit) razdvaja dve elektrode. Goriva ćelija isporučuje direktno napon sa transferom elektrona koji je jedino moguć kroz spoljašnje kolo<sup>2</sup>.

Anoda, katoda i elektrolit su osnovne komponente gorive ćelije. Izlazni napon jedne ćelije je ograničen na reverzibilne potencijale obe polureakcije. Da bi se dobio veći napon potrebno je nekoliko pojedinačnih ćelija povezati u seriju. Međusobno povezivanje gorivih ćelija se ostvaruje preko strujnog kolektora koji je vezan za elektrode. Često se kanali za distribuciju gasa prave tako da prolaze kroz ove kolektore. Ukupni napon je suma svih pojedinačnih napona ćelija pri čemu je struja serijski povezanih ćelija jednaka u svakoj pojedinačnoj ćeliji. Pored fizičkih parametara (pritisak, temperatura, unutrašnji otpor) jačinu struje određuje i površina elektroda.

Kada se kombinuje više gorivih ćelija sa perifernim uređajima tj. napravi se rezervoar gorivih ćelija, kompresor za vazduh/kiseonik, sistem za grejanje, i elektronika, ukupna električna snaga koja može da se dobije je u rasponu od nekoliko vati do nekoliko kilovati. Postoji mnogo

različitih vrsta gorivih ćelija i glavna razlika među njima je u izboru elektrolita, radne temperature i vrste goriva koje koriste. Na osnovu svojstva matreijala kao što su temperaturna stabilnost i/ili provodljivost, radna temperatura gorive ćelije strogo zavisi od odabranog elektrolita. Prikazana tabela 1. sadrži kombinaciju glavnih karakteristika različitih gorivih ćelija<sup>3</sup>.

Tabela 1. Vrste gorivih ćelija, karakteristike i primena<sup>3</sup>

<b>Tip gorive ćelije</b>	<b>Elektrolit</b>	<b>Radna temperatura</b>	<b>Gorivo/oksidant</b>	<b>Oblast primene</b>
Alkalne gorive ćelije (AFC)	30% Kalijum hidroksid	60-90 °C	Čist H <sub>2</sub> /čist O <sub>2</sub>	transport
Polimer- elektrolit gorive ćelije (PEFC)	Proton-provodna membrana	50-80 °C	H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> , vazduh	Transport, prenosivi uređaji
Gorive ćelije sa metanolom (DMFC)	Proton-provodna membrana	80-130°C	Metanol/O <sub>2</sub> , vazduh	Transport, prenosivi uređaji
Gorive ćelije sa fosfornom kiselinom (PAFC)	Koncentrovana fosforna kiselina	160-220°C	Prirodni gas, bio gas, H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> , vazduh	elektrane
Goriva ćelija sa rastopljenim karbonatima (MCFC)	Rastopljeni Li i K karbonat	620-660°C	Prirodni gas, karbon gas, bio gas, H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> , vazduh	elektrane
Goriva ćelija sa čvrstim oksidom (SOFC)	Itrijumom stabilisani cirkonijum oksid	800-1000°C	Prirodni gas, karbon gas, bio gas, H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> , vazduh	Transport, elektrane

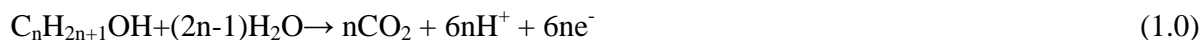
## 1.2. PEM gorive ćelije

PEM gorive ćelije su gorive ćelije sa membranom propustljivom za protone (proton exchange membrane). Protoni prolaze kroz membranu dok su elektroni usmereni da prolaze kroz spoljašnje kolo i generišu električnu energiju. Ove gorive ćelije daju veliku snagu i imaju niz prednosti kao što su mala masa i zapremina u odnosu na druge gorive ćelije. PEM gorive ćelije koriste čvrst polimer kao elektrolit i porozne ugljenične elektrode koje sadrže katalizator. Za njihov rad je potreban vodonik, kiseonik iz vazduha i voda. Ove gorive ćelije rade na relativno niskoj temperaturi, od 60 do 80 °C<sup>4</sup>. Tako niska temperatura omogućava da startuju brže tj. imaju manje vreme zagrevanja. Električna efikasnost PEM gorivih ćelija je između 40 i 50 % i one daju izlaznu snagu od oko 250 kW. Često se zbog osobine da brzo startuju koriste i kao izvori napajanja u električnim automobilima.

Međutim, za njihov rad potreban je katalizator sa plemenitim metalom (obično platina) što povećava cenu. Platinski katalizatori su ekstremno osetljivi na CO trovanje pa se mnogo truda ulaže na pronalaženje katalizatora koji je tolerantan na CO.

### 1.2.1. DAFC gorive ćelije

Gorive ćelije sa alkoholom kao gorivom (DAFC- direct alcohol fuel cells) predstavljaju unapređen tip PEM gorivih ćelija. Rade sa C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O<sub>z</sub> tečnim gorivom na niskim temperaturama (< 100°C) čiji oksidovani ugljovodonici mogu biti dobijeni iz biomase. Najčešće ispitivani alkohol je bio metanol kao najjednostavniji alkohol ali se danas sve više ispituju etanol, etilen glikol i propanol kao perspektivna obnovljiva tečna goriva jer imaju teorijski veće gustine energije kao i manju toksičnost<sup>5</sup>. Ukupna reakcija anodne elektrooksidacije oksidovanih ugljovodonika u kiselim rastvorima koja se odvija na platinskim katalizatorima u PEM gorivoj ćeliji je data jednačinom 1.0:



Sa kinetičke tačke gledišta, anodna reakcija je spora na radnim temperaturama PEM tipa gorivih ćelija zbog toga što su složeni reakcioni koraci u reakciji uključeni u tok kompletne reakcije oksidacije: na primer to su multi-elektronski transfer koji ide zajedno sa reakcijama

adsorpcije/desorpcije reakcionih produkata. Neki od reakcionih produkata su i ometajuće vrste tj. otrovi (CO), koji se stvaraju u toku elektrooksidacije alkohola, i oni su ireverzibilno adsorbovani na površinskim aktivnim mestima platinskih katalizatora pa time sprečavaju elektrokatalizator da katalizički deluje.

### 1.2.1.1. DMFC gorive ćelije

DMFC - gorive ćelije (direct methanol fuel cell) sa metanolom kao gorivom se smatraju najpraktičnijim gorivim ćelijama s obzirom da koriste tečno gorivo koje može lako da se distribuira kroz već postojeću mrežu kroz koju se danas distribuira nafta. Metanol kao gorivo ima dosta dobrih osobina kao što su dobra rastvorljivost u vodenim elektrolitima, niska cena i visoka gustina energije (6 kW/kg). Nedostaci korišćenja metanola kao goriva su relativno visoka toksičnost, laka zapaljivost, niska tačka ključanja (65 °C) itd. DMFC ćelije generišu električnu energiju na osnovu oksidacije metanola i redukcije kiseonika. Oksidacija metanola je detaljno ispitivana dugi niz godina i danas je reakcioni mehanizam u potpunosti utvrđen i može se prikazati jednačinom 1.2:



Kao što se može videti, ukupna reakcija elektrooksidacije metanola uključuje razmenu šest elektrona i jedan molekul vode kako bi se oksidacija dovela do ugljen dioksida<sup>6</sup>. Mehanizam oksidacije metanola je složen i sastoji se iz nekoliko koraka koji uključuju mnogo intermedijera. Elektrohemijski modulirana infracrvena reflektujuća spektroskopija (EMIRS-electrochemical modulated infrared reflectance spectroscopy) je pokazala da je glavna ometajuća vrsta koja se formira u toku oksidacije metanola na platinskoj elektrodi ugljen monoksid<sup>7</sup>. Adsorbovani methanol se postepeno dehidrogenizuje pri čemu se formira adsorbovani CO. CO se veoma jako adsorbuje i truje Pt katalizator koji je najbolji katalizator za oksidaciju metanola. Ovaj CO intermedijer se jedino uklanja ako su kiseonične vrste prisutne na površini Pt. Još uvek postoje debate na temu oko tačne prirode CO intermedijera koji se formira. Međutim, mehanizam generalno može da se napiše na sledeći način:







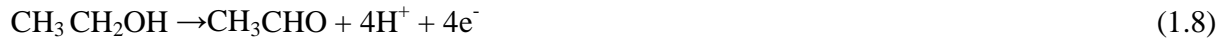
Kada je prisutna voda, kiseonične vrste se formiraju samo na površini platine preko jednačine 1.3 kada je potencijal veći od 0.5-0.6 V<sup>8</sup>. Tako veliki potencijal rezultuje gubitkom nekoliko dobrih performansi. Više temperature (60-100°C) povećavaju brzinu oksidacije metanola i uklanjanje CO intermedijera.

### 1.2.1.2. DEFC gorive ćelije– mehanizam oksidacije etanola

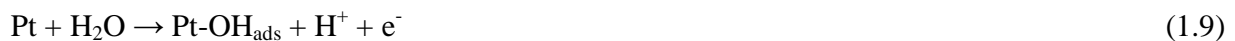
Kao alternativa metanolu, etanol je kao gorivo bezbedniji, lak za skladištenje i transport, manje toksičan i ima veću gustinu energije (8.01 kWh/kg u odnosu na 6.09 kWh/kg)<sup>9</sup>. Etanol se može lako dobiti u velikim količinama fermentacijom sirovih biljnih materijala koji sadrže šećer. U poređenju sa DMFC, DEFC još nisu dovoljno razvijene pre svega zbog toga što se reakcija elektrooksidacije etanola još uvek ispituje. Još uvek nije prevaziđena spora anodna kinetika kao i trovanje katalizatora zbog prisustva CO intermedijera. Kompletna elektrooksidacija etanola može da se predstavi jednačinama:



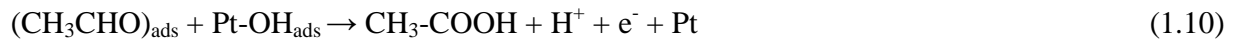
Kao što se može videti kompletna elektrooksidacija etanola uključuje otpuštanje dvanaest elektrona po molekulu etanola i raskidanje C-C veze. Smatra se da raskidanje C-C veze igra glavnu ulogu u elektrooksidaciji etanola i da to određuje efikasnost gorive ćelije i prinos električne energije. Pored raskidanja C-C veze, intermedijeri koji sadrže CO a koji se stvaraju u toku disocijativne adsorpcije etanola na površini katalizatora zahtevaju oksidativno uklanjanje<sup>10</sup>. Oba ova uslova čine elektrooksidaciju etanola dosta složenijom od elektrooksidacije metanola i zahtevaju mnogo aktivnije i selektivnije anodne katalizatore. Čista platina se lako truje jako adsorbovanim intermedijerima (kao što je CO) i zbog toga je elektrooksidacija etanola ispitivana na različitim Pt-X katalizatorima (X= Ru, Sn, itd). Mehanizam oksidacije etanola na platini generalno može da se predstavi na sledeći način:



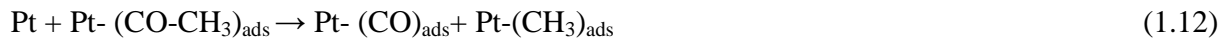
Reakcija 1.6. se dešava uglavnom na visokom elektrodnom potencijalu ( $E > 0.8$  V prema RHE), dok se molekul vode daje kiseonične vrste na površini platine. Reakcija 1.7. se dešava na nižim potencijalima ( $E < 0.6$  V prema RHE) dok se na potencijalima između 0.6 i 0.8 V prema RHE dešava disocijativna adsorpcija vode<sup>11</sup>:



Oksidacija adsorbovanog  $\text{CH}_3\text{CHO}$  dovodi do produkcije sirćetne kiseline :



Dalja oksidacija do ugljendioksida je otežana na čistoj platini zbog toga što se stvara CO:



Prisustvo ometajućih čestica i intermedijera u toku reakcije zahtevaju katalizator koji je sposoban da raskine C-C vezu i oksiduje CO na što nižem potencijalu.

Mnogo radova o elektrooksidaciji etanola poslednjih nekoliko godina je posvećeno identifikovanju adsorbovanih intermedijera na elektrodi i objašnjenju reakcionog mehanizma putem raznih tehnika kao što su diferencijalna elektrohemijaska masena spektroskopija (DEMS), in situ infracrvena Furijeova spektroskopija (FTIRS), elektrohemijaska termalna desorpciona masena spektroskopija (ECTDMS)<sup>12-17</sup> i dr.

Formiranje CO<sub>2</sub> ide preko dva adsorbovana intermedijera C1<sub>ad</sub> i C2<sub>ad</sub> koji predstavljaju fragmente sa jednim ili dva ugljenična atoma. Međutim, i dalje prilikom tumačenja mehanizma elektrooksidacije etanola postoje pitanja da li se sirćetna kiselina formira u jednom koraku ili ide preko aldehida. Takođe postoji neslaganje oko prirode adsorbovanih vrsta. Prema nekim istraživačima C-C veza ostaje sačuvana, pa je formirana veća količina intermedijera tipa C2<sup>12,13</sup>, dok drugi tvrde da glavni intermedijeri sadrže samo ugljenikov atom tipa C1<sup>14,16</sup>. Kidanje C-C veze za totalnu oksidaciju CO<sub>2</sub> je glavni problem u elektrokatalizi etanola. Tako, visok prinos parcijalno oksidovanih vrsta, CH<sub>3</sub>CHO i CH<sub>3</sub>CHOOH, se formira na platinskim katalizatorima<sup>18,19</sup>. Ove paralelne reakcije prouzrokuju značajno smanjenje efikasnosti gorive ćelije. Sama platina se lako i brzo truje jeko adsorbovanim vrstama koje se stvaraju tokom disocijativne adsorpcije etanola<sup>20</sup>. Napori da se ublaži trovanje platine su usmereni ka dodavanju drugog metala, obično rutenijuma ili kalaja. Ispitivanje efikasnosti elektrokatalizatora za DEFC ćelije se svodi na ispitivanje hemijskih i fizičkih karakteristika katalizatora (sastav katalizatora, stepen legiranja i prisustvo oksida) i njihove aktivnosti za reakciju elektrooksidacije etanola.

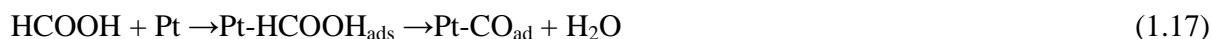
### 1.2.2. DFAFC gorive ćelije- mehanizam oksidaciju mravlje kiseline

DFAFC gorive ćelije kao gorivo koriste mravlju kiselinu. Koriste se kao izvori za napajanje prenosivih uređaja kao što su "lap top" računari, mobilni telefoni itd. Slično metanolu, mravlja kiselina je mali organski molekul koji se ubacuje direktno u gorivi spreg, gustine energije od 1.74 kW/h i koji se za razliku od vodonika lakše i bezbednije skladišti u gorivom spregu za šta nije potreban visok pritisak i niska temperatura<sup>21</sup>. Pošto je mravlja kiselina jak elektrolit, očekuje se lak transport elektrona i protona u gorivom spregu. Takođe mravlja kiselina za razliku od metanola delimično disosuje u rastvoru formirajući anjone koji vrlo slabo difunduju kroz polimernu membranu što rezultuje većoj efikasnosti. DFAFC gorive ćelije konvertuju mravlju kiselinu i kiseonik u ugljen dioksid i vodu kako bi proizvele energiju. Oksidacija mravlje kiseline se dešava na anodnom katalizatoru. Formirani ugljen dioksid i protoni (H<sup>+</sup>) prolaze kroz polimernu membranu i reaguju sa kiseonikom na površini katalizatora na katodi. Elektrooksidacija mravlje kiseline na Pt u kiseloj sredini se dešava po mehanizmu dvostrukog

puta<sup>22</sup>. U "direktnom putu", mravlja kiselina se direktno oksiduje do CO<sub>2</sub> bez formiranja CO kao intermedijera. To je put u kome se posle adsorpcije mravlje kiseline dešava dehidrogenacija.



U "CO putu", posle adsorpcije dolazi do dehidratacije mravlje kiseline i formiranja hemisorbovanog "otrova":



### 1.2.2.1. Reakcija elektrooksidacije CO

Ugljen monoksid je najprostiji ugljenični molekul (jedan C atom) koji se može elektrohemijski oksidovati i njegova reakcija oksidacije ujedno predstavlja model reakciju u istraživanjima elektrokatalize malih organskih molekula (metanol, etanol, mravlja kiselina). Zbog toga što se smatra katalitičkim otrovom, CO<sub>ad</sub> je dugi niz godina predmet velikog broja naučnih istraživanja i jedna od najčešće ispitivanih reakcija u elektrohemiji. Veliki naponi se ulažu na što bolje objašnjenje same reakcije elektrooksidacije CO kao i sintezu katalizatora koji je otporan na trovanje ovim molekulom.

#### *Oksidacija CO na monokristalnim platinskim elektrodama*

Dosadašnja istraživanja su pokazala da su platina i platinske legure najbolji katalizatori za reakcije koje se dešavaju u DAFC gorivim ćelijama pa je zbog toga i najveći broj ispitivanja koji se bave problematikom elektrohemijske oksidacije CO urađen na platini i njenim legurama<sup>23-26</sup>. Kao model reakcije za ispitivanje elektrooksidacije CO koriste se monokristalne platinske elektrode zbog toga što je elektrooksidacija CO strukturno osetljiva reakcija a

korišćenje monokristalnih površina sa jasno definisanom površinskom strukturom daje nam mogućnost da ispitamo značaj strukturnih efekata u elektrohemijским reakcijama.

U elektrohemijском sistemu mogu se razlikovati dve forme CO<sub>ad</sub> na površini Pt (111) monokristalne platinske elektrode<sup>27</sup>, i to su slabo (sa malom energijom adsorpcije) i jako (sa velikom energijom adsorpcije) adsorbovani CO. Pri visokim stepenima prekrivenosti elektrode molekulom CO (stepen pokrivenosti  $\Theta_{CO}=0.65$ ) usled repulzivnih interakcija kompletan CO<sub>ad</sub> na površini je u formi slabo adsorbovanog stanja. Prilikom smanjivanja stepena pokrivenosti CO oksidacijom, dolazi do relaksacije preostalih CO<sub>ad</sub> u sloj koji se sastoji od CO<sub>ad</sub> u formi jako adsorbovanog stanja. Istraživanja infracrvenom refleksionom spektroskopijom (IRRAS)<sup>28,29</sup> su pokazala da se CO<sub>ad</sub> na Pt(111) elektrodi u HClO<sub>4</sub> može vezati na tri načina. U IRRAS spektrima uočene su tri karakteristične Pt-CO frekvencije (2070 cm<sup>-1</sup>, 1780 cm<sup>-1</sup> i 1840 cm<sup>-1</sup>). Frekvencija na 2070 cm<sup>-1</sup> se pripisuje CO<sub>ad</sub> na mestima na vrhu atoma platine i to je linearno vezan CO. Frekvencija na 1780 cm<sup>-1</sup> se pripisuje multikoordiniranom CO<sub>ad</sub> tj. CO je vezan između tri atoma platine. Frekvencija na 1840 cm<sup>-1</sup> pripisuje se CO<sub>ad</sub> vezanom između dva atoma platine tj u koordinaciji mosta.

Marković i sadnici<sup>30</sup> su ispitivali kinetiku oksidacije CO na monokristalima platine u 0.05 M rastvoru sumporne kiseline. Iz dobijenih polarizacionih krivih uočili su dve oblasti potencijala u kojima se CO oksiduje: predoksidaciona oblast u kojoj se oksiduje slabo oksidovani CO i glavna oksidaciona oblast u kojoj se oksiduje jako vezani CO. U glavnoj oksidacionoj oblasti brzina oksidacije CO je u potpunosti kontrolisana difuzijom CO do površine elektrode. U predoksidacionoj oblasti brzina oksidacije CO raste u sledećem nizu: Pt (111)<Pt (110)<Pt (100). Iako se priroda adsorbovanog CO menja sa promenom potencijala, predloženo je da se na svim potencijalima reakcija odigrava po Langmuir-Hinshelwood (L-H) mehanizmu<sup>27</sup>:



Kompetativna adsorpcija CO<sub>ad</sub> i OH<sub>ad</sub> na istim adsorbcionim mestima dovodi do negativnog reda reakcije. U predoksidacionoj oblasti pozitivan red reakcije ukazuje na nekompetativnu adsorpciju CO i OH, dok u glavnoj oksidacionoj oblasti negativan red reakcije ukazuje na kompetativnu adsorpciju CO i OH. U oblasti glavne oksidacije stepen pokrivenosti

$\text{CO}_{\text{ad}}$  i  $\text{OH}_{\text{ad}}$  se drastično menja sa promenom potencijala i obrnuto je proporcionalan potencijalu što je indikacija kompetitivne adsorpcije.

Bergelin i saradnici<sup>31,32</sup> su predložili drugačiji model za oksidaciju CO po kome se u predoksidacionoj oblasti oksidacija CO ne odvija po L-H mehanizmu već se odvija po Eley-Rideal – mehanizmu (E-R). Po ovo mehanizmu do oksidacije CO dolazi reakcijom  $\text{CO}_{\text{ad}}$  sa aktiviranim molekulima vode u oblasti dvojnog sloja.

Do adsorpcije CO dolazi preferencijalno na terasama monokristalnih ravni, dok se adsorpcija OH dešava na defektima i stepenicama<sup>33</sup>. Na osnovu ove pretpostavke relativno mala brzina reakcije u predoksidacionoj oblasti kod Pt(111) elektrode može se objasniti time što ova elektroda ima mali broj defekata na površini. Pt(100) elektroda na svojoj površini ima veći broj defekata pa je za nju i aktivnost u ovoj oblasti veća nego kod Pt (111) elektrode.

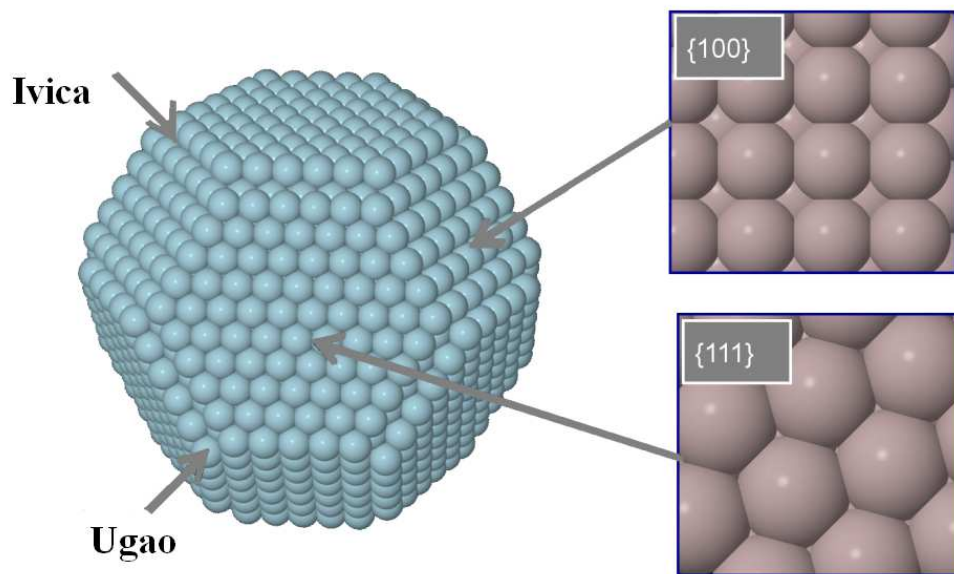
Treba istaći i efekat pH na brzinu oksidacije CO, jer je i adsorpcija OH zavisna od pH. Oksidacija CO je brža u alkalnoj sredini u poređenju sa kiselom sredinom. Veća brzina oksidacije u alkalnom rastvoru je posledica i veće površinske pokrivenosti sa  $\text{OH}_{\text{ad}}$  što je ujedno i potvrda ispravnosti L-H mehanizma. Takođe u kiseloj sredini anjoni blokiraju aktivna mesta za adsorpciju OH pa je oksidacija CO dodatno otežana. Poređenjem polarizacionih kriva za oksidaciju CO na Pt(111) elektrodi u različitim elektrolitima dobijeno je da aktivnost Pt (111) elektrode raste u nizu  $\text{HClO}_4 + \text{Br}^- < \text{HClO}_4 < \text{NaOH}$ <sup>34</sup>.

#### *Oksidacija CO na platinskim nanokatalizatorima*

Ključni kriterijum za dobijanje dobrog platinskog katalizatora je sposobnost i dostupnost njegove aktivne površine da reaguje sa gorivom kao i intermedijerima koji nastaju u toku reakcije elektrooksidacije. Pre svega katalitičke osobine platinskog katalizatora zavise od veličine čestice, njene električne provodljivosti kao i hemijske i strukturne stabilnosti u toku reakcije sa gorivom. Najčešće ispitivani platinski katalizatori za reakciju oksidacije CO su katalizatori dobijeni nanošenjem platine na ugalj razvijene površine<sup>35-36</sup> ili katalizatori dobijeni elektrohemijском depozicijom platine na podlogu od zlata<sup>37</sup> ili staklastog ugljenika<sup>38-41</sup>. Za ispitivanje oksidacije CO na ovim katalizatorima uglavnom se koriste spektroskopske i

elektrohemijske tehnike. U gorivim ćelijama veličina optimalna veličina Pt nanočestice je 3 do 6 nm.

Danas se koriste dva modela za opisivanje strukture ovakve platinske nanočestice. Prvi model podrazumeva Pt česticu idealne kuboektaedarske strukture čiju strukturu čini osam fasetea orijentacije (111) i 6 fasetea orijentacije (100) sa ivicama i uglovima orijentacije (110) pri čemu idealna nanočestica ima ravne fasete, dok defektna mesta predstavljaju ivice i stepenice (slika 3). Drugi metod uzima realnu česticu kod koje se defekti osim na ivicama i stepenicama mogu naći i na fasetama.



Slika 3. Idelna platinska nanočestica<sup>42</sup>

Rezultati pokazuju da su Pt nanokatalizatori manje aktivni od monokristalnih platinskih elektroda i da razlog leži u većem broju uglova i stepenica kod Pt nanokatalizatora koji jače adsorbuju CO i OH<sup>43,44</sup>. Na postojanje defekata i njihovu ulogu u elektrohemijskim reakcijama na Pt nanokatalizatorima su ukazali Satler i Ross<sup>45</sup>. Oni su istakli da Pt nanočestice nisu idealne kuboektaedralne strukture i da imaju hrapavu površinu sa mnogo defekata. Arenz i saradnici<sup>46</sup> su

ispitivali promenu aktivnosti Pt nanokatalizatora u zavisnosti od eksperimentalnih uslova koji određuju postojanje ili uklanjanje defekata sa površine. Koristili su dve metode pripreme elektrode: prva je podrazumevala cikliziranje katalizatora u kiselom rastvoru pre adsorpcije CO na 0.05V a druga cikliziranje katalizatora u kiselom rastvoru zasićenom sa CO pre adsorpcije CO na 0.05V. Pik za oksidaciju monosloja CO u slučaju kada su elektrode pripremljene drugom metodom bio je pomeren ka višim vrednostima potencijala u odnosu na pik za elektrode pripremljene prvom metodom. Manja aktivnost elektroda pripremljenih drugom metodom je objašnjena uklanjanjem defekata sa površine cikliziranjem u rastvoru zasićenom sa CO.

### 1.3. Elektrokatalizatori

Platinski katalizatori sa ugljeničnom podlogom se često koriste kao anodni katalizatori za elektrohemijsku oksidaciju malih organskih molekula (metanol, etanol, mravlja kiselina, propanol, formaldehid itd) u niskotemperaturnim gorivim ćelijama. Platina je odličan katalizator za dehidrogenaciju malih organskih molekula ali sa druge strane jako je podložna trovanju sa CO. CO se javlja kao međuprodukt elektrooksidacije ovih organskih molekula i na platini se on ireverzibilno vezuje tako da blokira njenu aktivnu površinu za dalju katalizu, čime drastično smanjuje njenu aktivnost. Takođe platina je skup i redak metal, procenjuje se da je njena ukupna količina u prirodi oko 28000 tona, što je 20% neophodne količine platine samo za PEM gorive spregove u automobilske industriji<sup>47</sup>. Zbog potrebe da se količina platine smanji i poboljšaju njene katalitičke osobine za oksidaciju parcijalno oksidovanih organskih molekula, platinskim katalizatorima se dodaju drugi metali: Ru<sup>48,49</sup>, Rh<sup>50,51</sup>, Sn<sup>52-54</sup>, Co<sup>55</sup>, Ti<sup>56</sup>, Au<sup>57</sup>, Pb<sup>58</sup>, Bi<sup>59</sup>.

#### 1.3.1. Anodni katalizatori

Najčešće ispitivani anodni materijali za elektrooksidaciju CO i drugih malih organskih molekula kao potencijalnih goriva u gorivim ćelijama su binarni Pt-Ru i Pt-Sn katalizatori. Dobre osobine ovih elektrokatalizatora u odnosu na čistu platinu se pripisuju bifunkcionalnom efektu<sup>60,61</sup> i elektronskoj interakciji između platine i legiranih metala<sup>60,62</sup>. Na osnovu bifunkcionalnog mehanizma, oksidacija jako adsorbovanih kiseoničnih vrsta je olakšana u



prisustvu Ru ili Sn oksida zbog toga što oni snabdevaju površinu kiseoničnim atomima na nižim potencijalima nego čista platina. Elektronski mehanizam se dobija dejstvom Ru ili Sn na elektronsku strukturu platine i kao posledica toga menja se adsorbcija svih adsorbirajućih vrsta.

### **Platina –Kalaj katalizatori za elektrooksidaciju ugljen monoksida i etanola**

Platina i kalaj formiraju pet bimetalnih intermetalnih faza,  $Pt_3Sn$ ,  $PtSn$ ,  $Pt_2Sn_3$ ,  $PtSn_2$  i  $PtSn_4$ . Ove intermetalne faze imaju različitu kristalnu strukturu i jedinstvene XRD dijagrame. Kuznetsov i saradnici<sup>63</sup> ističu da platina može da formira skoro sve legure sa kalajem. Pomeraj difrakcionog pika fcc faze za  $PtSn$  katalizator ka manjim uglovima u odnosu na difrakcioni pik čiste platine treba da pokaže formiranje čvrstog rastvora između Pt i Sn, tokom inkorporacije Sn u strukturu Pt. Prisustvo kalaja kao drugog metala, bilo da je legiran ili ko-deponovan sa platinom obezbeđuje značajno poboljšanje tolerancije na CO tokom njegove elektrooksidacije. Uzimajući u obzir adsorbcione osobine CO i OH vrsta na bimetalnom  $PtSn$  katalizatoru može se pretpostaviti da je povećanje tolerancije na CO posledica bifunkcionalnog i elektronskog mehanizma. U bifunkcionalnom efektu  $PtSn$  katalizator favorizuje adsorbciju CO na platini a adsorbciju OH na kalaju. Preciznije gledano kalaj adsorbira OH na nižim potencijalima u odnosu na čistu platinu pa samim tim i poboljšava oksidaciju adsorbovanog CO (ili u slučaju  $C_1$  i  $C_2$  organskih molekula – reakcionih CO sadržajućih intermedijera jako adsorbovanih na Pt aktivnim mestima) do ugljen dioksida. Dok oksidacija CO na čistoj platini počinje oko 0.55 V prema RHE i dostiže maksimum na oko 0.7 V prema RHE, početak potencijala oksidacije CO za Pt-Sn se pomera na ispod 0.2 V prema RHE sa pikom na oko 0.5 V prema RHE<sup>64</sup>. Shubina i Koper<sup>65</sup> su kvantno-hemijskim kalkulacijama na  $Pt_3Sn$  (111) kristalnoj površini pokazali da se CO vezuje samo na platini a ne na atomima kalaja dok OH vrste preferiraju Sn mesta. To vodi ka zaključku da je  $PtSn$  katalizator dobar za oksidaciju CO. Uticaj kalaja u platinskom katalizatoru na oksidaciju CO najčešće je u literaturi posmatran preko različito kalajem modifikovanih platinskih katalizatora: nelegiranih  $PtSn$  katalizatora, delimično legiranih  $Pt_{(1-x)}Sn_x-SnO_x$  katalizatora kao i platinskih katalizatora na koje je deponovan Sn. Motoo i saradnici<sup>66</sup> su uočili povećanje aktivnosti elektrooksidacije CO kada je Pt katalizator na površini imao ad-atome kalaja u količini od pola monosloja. Za ovakav katalizator je uočen pomeraj potencijala početka oksidacije CO za više od 0.4 V u odnosu na čistu Pt. Na Pt elektrodi nagli porast struje oksidacije CO počinje na 0.84 V prema RHE i taj potencijal se poklapa sa potencijalom na kome se dešava

adsorpcija OH na Pt. Sn atomi adsorbuju OH na potencijalima ispod 0.45 V prema RHE što je za oko 0.39 V negativniji potencijal u odnosu na adsorpciju OH na Pt. Na ovakvom katalizatoru CO se adsorbuje na Pt dok Sn ad-atomi adsorbuju OH. Literaturni podaci pokazuju da je smanjenje potencijala početka oksidacije CO prisutno kod svih sintetizovani Pt-SnO<sub>x</sub>/C katalizatora<sup>67-69</sup>. Ispitujući aktivnost elektrooksidacije CO na Pt<sub>3</sub>Sn (110) katalizatorima, Wang<sup>70</sup> je uočio postojanje CO<sub>ads</sub> u specijalnom stanju na površini i istakao da ovaj tip adsorbovanog CO nije isti kao i CO koji se javlja na površini čiste Pt. Takođe to nije isto stanje CO<sub>ads</sub> kao i stanje CO<sub>ads</sub> koji se formira tokom dehidrogenacije metanola. Zaključeno je da postoje dva oblika CO<sub>ads</sub>: jedan koji se oksiduje na nižim potencijalima u takozvanom predoksidacionom regionu, koji je nazvan slabo adsorbovani CO i drugi koji se oksiduje na nižim potencijalima i koji je nazvan jako adsorbovani CO. Prisustvo kalaja u platinskom katalizatoru (kada postoji jako intermetalno vezivanje) menja elektronsku strukturu platine (ligand efekat) i upravo tako utiče na formiranje slabo adsorbovanog CO na platini<sup>71</sup>. Shmidt<sup>72</sup> je ispitivao elektrooksidaciju CO za Pt<sub>3</sub>Sn katalizatore na ugljeičnoj podlozi i takođe uočio značajno povećanje aktivnosti u odnosu na Pt i PtRu katalizatore. Lee i saradnici<sup>73</sup> su takođe pokazali bolju aktivnost Pt<sub>3</sub>Sn/C katalizatora u odnosu na Pt/C i PtRu/C katalizatore za elektrooksidaciju CO. Oba autora su povećanje aktivnosti Pt<sub>3</sub>Sn/C katalizatora objasnili preko njegove bolje adsorpcije OH vrsta, smanjene adsorpcije CO (ne adsorbuje se na kalaju) kao i smanjenja adsorpcije CO zbog jake intermetalne veze platine i kalaja (ligand efekta).

Otkrićem etanola kao potencijalnog goriva u niskotemperaturnim gorivim spregovima dodatno su povećala ispitivanje PtSn katalizatora. U velikom broju objavljenih radova PtSn katalizator je ispitivan kako za reakciju elektrooksidacije CO tako i za reakciju elektrooksidacije etanola u kojoj se adsorbovani CO nalazi kao štetni intermedijer.

Postoje kontraverzni rezultati u pogledu optimalnog sadržaja kalaja u PtSn katalizatoru. Lamy i saradnici<sup>74,75</sup> su pripremili PtSn/C katalizator Bonneman<sup>76</sup> postupkom i uočili su da je pri sadržaju kalaja od 10 at.%, elektrokatalitička aktivnost katalizatora za elektrooksidaciju etanola značajno povećana, naročito na nižim potencijalima. Blaže povećanje aktivnosti uočeno je i za malo veći sadržaj kalaja (20-10 at.%) ali za sadržaj kalaja od preko 25% elektrokatalitička aktivnost bila je manja u poređenju sa čistom platinom. Zhou<sup>77</sup> i saradnici su modifikovanim poliol postupkom sintetizovali PtSn katalizatore. Našli su da su katalizatori sa molarnim

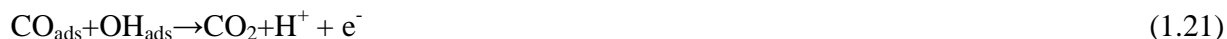
odnosom Pt:Sn od 66:33, 60:40 i 50:50 mnogo aktivniji nego katalizatori sa molarnim odnosom 75:25 i 80:20. Utvrdili su i da je najbolji sadržaj kalaja u oblasti 33-40 at% u zavisnosti od radne temperature gorive ćelije.

Važnost odabira postupka sinteze je izneo Song<sup>78</sup> sa saradnicima koji je pripremao PtSn/C katalizator na dva načina. PtSn/C katalizatore je dobio poliol postupkom i to istovremenom depozicijom Pt i Sn na ugljeničnoj podlozi (označen kao PtSn/C–b) i direktnom depozicijom Sn na komercijalni Pt/C katalizator (označen kao PtSn/C-a). XRD rezultati su pokazali postojanje SnO<sub>2</sub> u PtSn/C-a katalizatoru za razliku od PtSn/C–b katalizatora gde je deo Sn u nula valentnom obliku a deo u dvovalentnom ili četvorovalentnom obliku. Testiranjem reakcije oksidacije etanola u DEFC gorivoj ćeliji, zaključio je da za niske gustine struje oba katalizatora pokazuju slično ponašanje, međutim pri većim gustinama struje PtSn/C–b pokazuje superiornije osobine. Prema autorima ovo se može pripisati većem sadržaju kalaj oksida u PtSn/C–a nego u PtSn/C–b katalizatoru što povećava unutrašnji otpor u gorivoj ćeliji. Smatra se da direktna depozicija kalaja na Pt/C može delimično da pokrije aktivna mesta na platini, i da ometa na taj način adsorpciju i oksidaciju etanola. Takođe Jiang i saradnici<sup>79</sup> su poredili dva PtSn/C katalizatora sintetizovna poliol postupkom ali nakon sinteze jedan katalizator je tretiran na 600 °C sa H<sub>2</sub>/Ar. PtSn/C katalizator koji nije bio tretiran pokazao je bolju aktivnost za oksidaciju etanola. Zaključili su da je na aktivnost uticao Sn koji se u inicijalnom PtSn/C katalizatoru nalazio u više valentnih stanja i dok se kod PtSn/C katalizatora tretiranog sa H<sub>2</sub>/Ar nalazio samo u nula valentnom stanju. tj. isključivo legiran sa platinom.

Sveobuhvatni prikaz uticaja količine kalaja u platinskom katalizatoru dao je Kim<sup>53</sup> sa saradnicima. Oni su uočili promotivni efekat kalaja u PtSn/C katalizatoru kao i to da mehanizam inkorporacije kalaja u platinski katalizator zavisi od predtretmana podloge, načina pripreme katalizatora i odnosa Sn/Pt. Uticaj kalaja na Pt je povezan sa modifikacijom geometrijske i elektronske strukture preko Pt-Sn interakcija, što dalje vodi ka promeni katalitičke aktivnosti katalizatora. U cilju uočavanja promene geometrijske strukture PtSn/C katalizatora oni su dali podatke XRD i EXAFS analize. Uočeno je da se geometrijska struktura menja sa dodatkom kalaja i da se između kalaja i platine formira legura, pri čemu se povećava konstanta rešetke ovakvog katalizatora u odnosu na Pt/C katalizator. Ovo povećanje može dalje da utiče na katalitički reakcioni put koji zahteva specifično geometrijsko uređenje površinskih atoma, pa

samim tim i na katalitičku aktivnost katalizatora. Koristeći zaključke dobijene DFT kalkulacijama Alcalá<sup>80</sup> i saradnika (za proučavanje relativne stabilnosti i reaktivnosti površinskih vrsta na Pt (111) u toku oksidacije etanola), Kim i saradnici<sup>53</sup> su istakli da su prelazne vrste koje se stvaraju na Pt (111) ravni u toku oksidacije etanola osetljive na geometrijske parametre (dužina veze i ugao), zbog potrebnog kidanja C-C i C-O veze. Povećana konstanta rešetke Pt omogućava lakše kidanje C-C veze pa samim tim i olakšava elektrooksidaciju etanola. Što se tiče uticaja kalaja na elektronsku strukturu Pt katalizatora, najveći uticaj bi bio brzina razmene naelektrisanja Sn atoma sa obližnjim Pt atomima. Kim<sup>53</sup> i saradnici su uočili na osnovu XPS rezultata da se smanjuje Pt f4 energija veze u PtSn/C katalizatoru u odnosu na Pt/C katalizator, što se može pripisati razmeni naelektrisanja između Pt i Sn. Poznato je da Sn atom ima četiri valentna elektrona koja su sposobna da modifikuju Pt. Ova elektronska promena d orbitale Pt atoma takođe vodi ka slabijem vezivanju između atoma ugljenika i atoma platine na površini, što opet smanjuje katalitičko trovanje. Sa druge strane adsorpciona sposobnost Pt katalizatora sa drugim molekulima kao što je vodonik i alkoholi može biti smanjena ali je ovaj negativni efekat kompenzovan pozitivnim efektom bolje tolerancije na otrove. Pošto se atomi kalaja na površini mogu lakše oksidovati nego atomi platine oni tako lakše formiraju oksidne vrste koje olakšavaju elektrooksidaciju adsorbovanih ugljeničnih vrsta. Na osnovu svega može se reći da dodatak kalaja modifikuje elektronsko okruženje u PtSn katalizatoru tako što utiče na afinitet Pt ka elektronima i proizvodi površinski oksidovane vrste koje se ponašaju kao oksidujuća sredstva i time povećavaju stabilnost kroz efikasnu oksidaciju otrova na površini<sup>81</sup>. To znači da alkohol podleže adsorpciji i dehidrogenaciji na aktivnim Pt mestima i daje adsorbovane reakcione intermedijere pre razdvajanja C-C i C-O veze, dok disocijativna adsorpcija vode počinje na Sn mestima i formira kiseonične čestice koje će dalje učestvovati u oksidativnom uklanjanju intermedijernih ostataka. U radovima Zhou-a<sup>77</sup> se takođe ističe da su Sn mesta na površini sposobna da adsorbuju OH vrste pošto CO ne preferira vezivanje sa Sn podlogom. Očigledno, Sn ima sposobnost da formira kiseonične čestice na nižem potencijalu nego Pt i na taj način pomaže oksidaciju CO ili intermedijera koji sadrže CO. Površinska reakcija je kidanje C-C veze i konsekutivni proces dehidrogenacija koji je jedan od kritičnih koraka u elektrooksidaciji alkohola jer određuje ukupnu brzinu reakcije i njenu efikasnost. Kao rezultat kidanja C-C veze, C1 i C2 intermedijeri ostaju na površini i blokiraju Pt mesta (otrovi za Pt). Sledeća reakcija je

reakcija između CO (ili C1 i C2 intermedijera) i OH (ili kiseoničnih vrsta) na površini katalizatora:



Pri niskom sadržaju kalaja može da se desi da je broj Sn mesta nedovoljan da obezbedi kiseonične čestice koje će oksidovati adsorbovane reakcione intermedijere. Pri optimalnom sadržaju kalaja dobiće se odgovarajući kako geometrijski tako i elektronski uticaj kalaja na platinu koji će obezbediti dovoljno povećanje konstante rešetke kako bi se raskinula C-C veza kao i dovoljan broj kiseoničnih vrsta da se oksiduju CO vrste adsorbovane na platini. Sa daljim povećanjem sadržaja kalaja može da se smanji površina Pt mesta i na taj način oslabi veza Pt i alkohola tj. visok sadržaj kalaja može da inhibira disocijativnu hemisorpciju alkohola zbog previše smanjenog broja Pt atoma.

U literaturi se mogu naći protivurečni rezultati oko uticaja stepena legiranja platinskih legura na elektrooksidaciju etanola. Jiang<sup>82</sup> i saradnici su poredili katalitičku aktivnost delimično legiranog PtSn katalizatora sa skoro ne legiranim PtSnO<sub>x</sub> katalizatorom. Rezultati hronoamperometrije su pokazali veću katalitičku aktivnost za PtSnO<sub>x</sub> za elektrooksidaciju etanola od legiranog PtSn katalizatora. Oni su iz ovih rezultata zaključili da je nepromenjena konstanta rešetke za Pt u PtSnO<sub>x</sub> katalizatoru poželjna za adsorpciju etanola a da istovremeno oksid kalaja u šupljinama Pt nanočestica može da da kiseonične čestice koje uklanjaju CO otrove. Suprotno, Colmenares<sup>83</sup> i saradnici su poredili osobine Pt/C, PtRu/C (1:1) i PtSn/C (3:1) sintetizovanih poliol postupkom sa odgovarajućim komercijalnim katalizatorima i dobili manju aktivnost za elektrooksidaciju etanola u odnosu na komercijalne. Oni su ovo objasnili nižom aktivnošću za formiranje acetaldehida kod sintetizovanih katalizatora, što je po autorima bila posledica njihovog nižeg stepena legiranja u odnosu na komercijalne katalizatore. Colmati<sup>84</sup> i saradnici su ispitivali elektrooksidaciju etanola na PtSn/C katalizatorima (Pt:Sn=90:10, 75:25 i 66:33) koji su sintetizovani postupkom sa mravljom kiselinom kao redukcionim sredstvom. Našli su da aktivnost ovih katalizatora za elektrooksidaciju etanola zavisi od udela i legiranog i ne legiranog kalaja, odnosno njegove distribucije. Na niskim radnim temperaturama i/ili niskim gustinama struje pri kojima oksidacija etanola nije brza, oksidacija adsorbovanih CO i CH<sub>3</sub>CO vrsta određuje kinetiku reakcije. U tom slučaju oksidacija etanola je povećana u prisustvu kalaj

oksida. Na višim temperaturama i višim gustinama struje oksidacija etanola se pojačava sa povećanjem konstante rešetke tj. stepenom legiranja. Legiranjem Pt i Sn dolazi do povećanja kristalne rešetke platine usled ugrađivanja kalaja kao većeg atoma u kristalnu rešetku platine (manji atom). Uzimajući u obzir raskidanje C-C veze, u ranijim radovima Gurshania<sup>85</sup> i saradnika pokazano je da etenol reaguje na čistoj platini i daje CO, CH<sub>4</sub> i C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> prilikom raskidanja C-O i C-C veza, dok u novijim radovima Alcla<sup>86</sup> i saradnici tvrde da dodatak Sn u Pt katalizator inhibira razgradnju etanola do CO i CH<sub>4</sub> zbog suzbijanja raskidanja C-C veze. Sprečavanje raskidanja C-C veze dodatkom kalaja u platinski katalizator je objašnjeno promenama u geometrijskim i elektronskim osobinama površine. Slično je dobio i Rousseau<sup>87</sup> sa saradnicima prilikom ispitivanja reakcije elektrooksidacije etanola. Prilikom dodavanja kalaja platinskom katalizatoru uočeno je ne samo povećavanje aktivnosti katalizatora za reakciju oksidacije etanola već i promene u distribuciji produkata: formiranje CO<sub>2</sub> i acetaldehida je smanjeno dok je formiranje acetatne kiseline povećano. Prinos CO<sub>2</sub> kod PtSn/C katalizatora bio je duplo manji nego kod Pt/C katalizatora. Ovo je objašnjeno potrebom da postoji nekoliko susednih platinskih mesta koji će adsorbovati molekul etanola i kidati C-C vezu. Kada su neki atomi kalaja ubačeni među platinske atome, pomenuta reakcija nije favorizovana. Kada se formira acetaldehid on se adsorbuje na platini i gradi Pt-CH<sub>3</sub>-CO vrste. Za to vreme kalaj aktivira vodu na nižim potencijalima nego platina, pa OH vrste nastale oksidacijom vode reaguju sa adsorbovanim acetaldehidnim vrstama i daju acetatnu kiselinu. Arenz<sup>64</sup> i saradnici takođe zastupaju tezu da se kiseonične čestice koje su potrebne za uklanjanje otrova tj. CO intermedijera upravo stvaraju na SnO<sub>2</sub> a ne na Sn u leguri. Ove tvrdnje su u suprotnosti sa tvrdnjama nekih naučnika koji ističu da se povećanje aktivnosti za elektrooksidaciju etanola dodatkom kalaja u Pt/C katalizator javlja zbog modifikacije elektronske strukture platine prilikom legiranja sa kalajem<sup>86</sup>. U našem radu je takođe pokazano da modifikacijom komercijalnog Pt<sub>3</sub>Sn/C katalizatora ireverzibilno adsorbovanim kalajem poboljšava katalitička aktivnost usled bifunkcionalnog mehanizma i povećanja brzine oksidacije CO<sup>88</sup>. Zhu<sup>89</sup> i saradnici su ispitujući PtSn/C katalizatore sa ili bez prisustva SnO<sub>2</sub> došli do zaključka da PtSn/C katalizatori sa niskim sadržajem legiranog kalaja mogu da povećaju prinos produkata sirćetne kiseline dok PtSn/C katalizatori sa visokim sadržajem kalaja u leguri povećavaju celokupnu aktivnost oksidacije etanola. Nelegirani SnO<sub>2</sub> oksidiše adsorbovane intermedijarne vrste do sirćetne kiseline putem OH vrsta koje obezbeđuje, tj. bifunkcionalnim mehanizmom. Legirana

faza sa druge strane povećava brzinu dehidrogenacije etanola do acetaldehida i na taj način povećava aktivnost elektrooksidacije putem elektronskog efekta.

### **Drugi binarni i ternarni platinski katalizatori**

Pored PtSn katalizatora i drugi binarni Pt-M (M=W, Pd, Rh, Re, Mo, Ti, Ce) katalizatori su ispitivani za reakciju elektrooksidacije etanola. Do sada je uočeno da ovakvi katalizatori pokazuju veću aktivnost za elektrooksidaciju etanola nego Pt/C katalizatori ali manju aktivnost u odnosu na PtSn/C i PtRu/C katalizatore. Zbog toga istraživanja idu ka sintetizovanju katalizatora kod kojih će treći metal biti dodat PtSn/C ili PtRu/C katalizatoru koji će imati još bolju specifičnu aktivnost za dehidrogenaciju kao i još bolju sposobnost raskidanja C-O i C-C veze u toku reakcije oksidacije. Zhou<sup>77</sup> je modifikovanim poliol postupkom sintetizovao PtRuW/C (1:1:1) i PtRuMo/C (1:1:1) katalizatore. Performanse gorive ćelije sa PtRuW/C i PtRuMo/C katalizatorom bile su bolje nego za PtRu/C (1:1) ali lošije u odnosu na PtSn/C katalizator. Zhou je takođe ispitivao elektrooksidaciju etanola na PtRuSn/C (1:1:1) katalizatoru<sup>90</sup>. Konstanta rešetke ovog katalizatora bila je u oblasti između vrednosti konstanti rešetke PtSn/C i PtRu/C. Takođe i u ovom slučaju performanse gorive ćelije sa PtRuSn/C bile su bolje od performansi PtRu/C (1:1) ali lošije od PtSn/C (1:1). Noviji rad Kowala<sup>91</sup> i saradnika prikazao je da je ternarni Pt-Rh-SnO<sub>2</sub> sintetizovan poliol postupkom efektan u kidanju C-C veze u etanolu na sobnoj temperaturi i da je sposoban da predominantno oksiduje etanol do CO<sub>2</sub> na veoma niskim potencijalima. Ovakve katalitičke osobine ovog katalizatora pripisane su sinergetičkom efektu između sva tri konstituenta. DFT kalkulacijama je dobijen put za kidanje C-C veze na ovom katalizatoru:  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}^* \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO}^* + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}^* + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_2^* + \text{CH}_2\text{O}^* + 2\text{H}^+$ . Uloga Rh je bila da adsorbuje i stabilizuje ključni intermedijer CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O\* na ovom putu, što vodi ka kidanju C-C veze. Takođe Rh donira elektrone iz d-trake platini, što znači da prisustvo Pt modifikuje elektronsku strukturu Rh tako što delimično prazni njegovu d-traku i čini ga jako vezanim za CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O. Iz XRD i EXAFS rezultata dobijeno je da PtRh formira metalnu leguru dok je Sn u obliku SnO<sub>2</sub>. Zbog velikog afiniteta između kalaja i kiseonika, kalaj ima tendenciju odvajanja od površine i formiranja oksida u toku aniliranja (u toku postupka sinteze). Visok sadržaj kalaja vodi ka: većem sadržaju aktivnog PtRh/SnO<sub>2</sub>, većem broju OH vrsta za uklanjanje reakcionih intermedijera, delimičnom blokiranju PtRh aktivnih mesta kao i smanjenoj provodljivosti elektrokatalizatora zbog semiprovodnih osobina SnO<sub>2</sub>. Prva dva faktora vode ka

većoj aktivnosti za elektrooksidaciju etanola, dok druga dva doprinose njegovom snižavanju. Može se zaključiti da je za raskidanje C-C veze etanola potrebno sinergetičko dejstvo sve tri komponente (Pt, Sn i Rh) pošto se tako olakšava totalna oksidaciju etanola zbog formiranja PtRh čvrstog rastvora i nultim oksidacionim stanjem Pt i Rh u oblasti potencijala ispod 0.7V u odnosu na RHE.

Na osnovu podataka iz literature može se zaključiti da je do sada najbolju aktivnost za reakciju oksidacije etanola u kiseloj sredini pokazao PtSn katalizator. Optimalan sadržaj kalaja nije još uvek precizno određen i zavisi od udela legiranog i nelegiranog kalaja i radne temperature. Protivrečni rezultati koji se odnose na stepen legiranja kalaja u platinskoj fcc strukturnoj rešetki na elektrooksidaciju etanola prikazani su u više radova<sup>82-84</sup>. Na zavisnost elektrooksidacija etanola od stepena legiranja kalaja uticale su karakteristike materijala (površinski sastav, veličina čestice, kao i njihova distribucije veličine u leguri, prisustvo oksida i interakcije oksida i legure) ali i spoljašnji uslovi (gustina struje, temperatura, tip meranja). Dodatak kalaja u platinski katalizator uprkos pojačanju aktivnosti elektrooksidacije etanola, inhibira kidanje C-C veze. Dodatak rutenijuma u Pt smatra se da podpomaže kidanje C-C veze<sup>44,80</sup> ali ukupna aktivnost ovakvog katalizatora je niža nego kod PtSn katalizatora<sup>93</sup>. S obzirom da je raskidanje C-C veze jedan od najbitnijih uslova za elektrooksidaciju etanola istraživanja treba da idu u pravcu sinteze Pt-Sn-M katalizatora u kome bi treci metal bio sposoban da ovu vezu raskine. Predpostavljeni ternarni PtSnRu katalizator sa atomskim odnosom Ru/Sn manjim od jedan pokazuje najbolje osobine kao anodni materijal za DEFC gorive ćelije. Prilikom sinteze ovakvih katalizatora treba voditi računa o veličini i distribuciji čestica po veličini, stepenu legiranja kao i prisustvu oksida. Uzimajući u obzir sve fizičke i hemijske karakteristike ovih katalizatora zavisnost od načina pripreme u današnjim istraživanja igra ključnu ulogu.

### **1.3.2. Anodni katalizatori za oksidaciju mravlje kiseline**

Monokristalni i polikristalni platina, paladijum, rodijum i zlato su najčešće korišćeni katalizatori za reakciju elektrooksidacije mravlje kiseline<sup>94-96</sup>. Od ovih metalnih katalizatora platina pokazuje najveću katalitičku aktivnost za elektrooksidaciju mravlje kiseline. U cilju povećanja aktivnosti i smanjenja cene, prave se katalizatori u kojima je platina legirana sa



različitim prelaznim metalima kao što su Pt-Ru<sup>97-100</sup>, Pt-Ni<sup>101,102</sup>, Pt-Sn<sup>103,104</sup>, Pt-Co<sup>105,106</sup>, Pt-Pb<sup>107</sup>, Pt-Bi<sup>108,109</sup>, Pt-Pd<sup>110,111</sup>, Pt-Ti<sup>112</sup> i Pt-Cr<sup>113</sup>. Poznato je da kada se čista platina koristi kao katalizator ona se brzo zatruje adsorbovanim CO na njenoj površini u toku oksidacije mravlje kiseline, pa se zbog toga platina legira drugim metalima kako bi se postigla bolja tolerancija na CO. Kod Pt-Ru katalizatora, rutenijum doprinosi povećanju aktivnost katalizatora putem bifunkcionalnog mehanizama<sup>114-116</sup> (disosuje vodu i formira adsorbovane OH vrste koje dalje reaguju sa adsorbovanim CO i generišu CO<sub>2</sub>) i elektronskim – ligand efektom u kome se elektronske osobine platine menjaju legiranjem sa Ru pa se jačina veze CO adsorbovanog na Pt smanjuje<sup>97,117</sup>. Markovic<sup>46</sup> i saradnici su ispitivali zavisnost stepena adsorpcije CO sa potencijalom za Pt katalizator, Ru katalizator i PtRu leguru u toku elektrooksidacije mravlje kiseline. Uočili su da se na čistoj platini u oblasti potencijala od 0.2 do 0.7 V prema RHE oksidacija mravlje kiseline odvija preko dehidrogenacije i da se CO<sub>ads</sub> prekrivenost povećava sa potencijalom što dovodi do nagomilavanja CO na površini katalizatora. Sa druge strane reakcija na čistom Ru se odvija preko dehidratacije i formiranja CO<sub>ads</sub> čak i na veoma niskim potencijalima (oko 0.05 V prema RHE) zbog jake interakcije Ru sa mravljom kiselinom. Tek na potencijalu od 0.7 do 0.8 V prema RHE, prekrivenost CO<sub>ads</sub> pada na nulu usled oksidacije CO do CO<sub>2</sub>. Kod PtRu legure, uočava se povećana aktivnost usled sinergetičkog dejstva ova dva legirana metala tj. usled brze reakcije dehidrogenacije na Pt i povećanja brzine produkcije CO<sub>2</sub> usled oksidativnog uklanjanja CO<sub>ads</sub> nastalog u reakciji dehidratacije na Ru. Ros je istakao da PtRu legura nije idealan katalizator za elektrooksidaciju mravlje kiseline jer u oblasti potencijala od 0 do 0.2 V prema RHE, Pt sa mravljom kiselinom reaguje suviše slabo dok Ru reaguje suviše jako, što onemogućava oksidaciju CO<sub>ads</sub> (nastalog u reakciji dehidratacije) do CO<sub>2</sub>. Rice et al.<sup>118</sup> kao i Larsen i Mase<sup>119</sup> su ispitivali PtPd katalizator za reakciju oksidacije mravlje kiseline i poredili sa PtRu katalizatorom u kome su Pd ili Ru spontano deponovani na Pt<sub>Black</sub> katalizator. Iz rezultata anodne polarizacije i CO oksidacije zaključeno je da dodatak paladijuma povećava brzinu oksidacije mravlje kiseline kroz reakciju dehidrogenacije koja nije inhibirana sa adsorbovanim CO, dok dodatak rutenijuma ubrzava oksidaciju adsorbovanog CO. Mehanizam u kojem deponovani Pb na Pt povećava oksidaciju mravlje kiseline je takođe objašnjen elektronskim efektom u kome elektronske interakcije između platine i olova menjaju elektronske osobine njihove površine<sup>120,121</sup>. Najverovatniji mehanizam povećane aktivnosti za oksidaciju mravlje kiseline kada se drugi element doda platinskom katalizatoru ( kao što je Pd, As ili Bi) je

mehanizam u kome se redukuje broj adsorbpcionih mesta za CO na Pt jer se se površina trećeg tela truje sa CO<sup>122,123</sup>. Visoka katalitička aktivnost za Pt elektrodu modifikovanu bizmutom Marcia<sup>124</sup> i saradnici su objasnili elektronskim efektom. Lee i saradnici<sup>125</sup> su sintetizovali PtRu i PtAu konvencionalnim borhidrid redukcionim metodom i dobijene katalizatore ispitali za reakciju oksidacije mravlje kiseline. Sintetizovani PtAu katalizator pokazao je niži potencijal početka reakcije kao i veće gustine struje za oksidaciju mravlje kiseline u poređenju sa PtRu. Povećana aktivnost PtAu katalizatora je objašnjena efektom trećeg tela. Takođe su uočili da tako visoka aktivnost PtAu katalizatora može biti i posledica činjenice da se elektrooksidacijom mravlje kiseline na PtAu katalizatoru stvara uglavnom CO<sub>2</sub> kao finalni produkt i to preko direktne reakcije dehidrogenacije.

#### **1.4. Podloga za platinske katalizore**

Podloga za metalne nanočestice u katalizatoru je vrlo bitna jer obezbeđuje njihovu dobru disperziju i stabilnost a naročito je izbor podloge bitan u PEMFC primeni zbog toga što se koriste veoma skupi plemeniti metali. Pre svega potrebno je da podloga bude električno provodna. Uloga ugljenika je da služi kao električna veza između dispergovanog katalizatora i porozne podloge. Pored provodnosti i površine, hidrofobnost, morfologija, poroznost i koroziona otpornost su takođe važni faktori pri izboru dobre podloge za katalizatore. Na osnovu ovih faktora izbor pada na ugljenik. Dobre osobine ugljenika kao podloge za platinske katalizatore su:

- Visoka površina i visok stepen disperzije nanočestica katalizatora
- Dobra kristalnost ili nizak električni otpor za transport elektrona u toku elektrohemijske reakcije
- Optimalana struktura pora za kontakt sa gorivom i otpuštanje produkata reakcije
- Dobra interakcija između nanočestica katalizatora i ugljenične podloge

Do sada najčešće korišćeni komercijalni ugljenik je Vulcan XC-72 (Cabot) sa BET vrednošću od 240 m<sup>2</sup>/g. U poslednjoj deceniji dobijeno je i dosta sintetičkih ugljenika sa različitom mezostrukturom i nanostrukturom. To uključuje ugljenične nanotube (CNT), grafitno-ugljenična nanovlakna (GCNFs), ugljenične nanokaleme (CNCs), porozne ugljenične nanostrukture i dr.

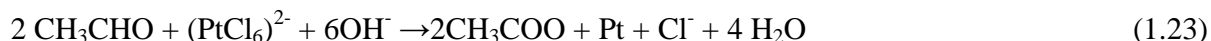
## 1.5. Uticaj uslova sinteze na karakteristike platinskih katalizatora

Dobro je poznato da katalitička aktivnost metala dosta zavisi od oblika, veličine i distribucije veličine čestica<sup>126</sup>. Platina dispergovana na ugljeničnu podlogu se vrlo često koristi kao anodni katalizator u niskotemperaturnim gorivim spregovima sa etanolom i mravljom kiselinom kao gorivom. Zbog toga što katalizator i svojom veličinom površine doprinosi efikasnosti elektrooksidacije goriva, ulažu se napor da katalizator ima najveću moguću specifičnu površinu. Metod pripreme platinskog katalizatora direktno utiče na fizičko hemijske karakteristike katalizatora a samim tim i na performanse katalizatora.

Do sada se u literaturi može naći veliki broj metoda pripreme Pt/C katalizatora kao što su: elektrodepozicioni metod<sup>127</sup>, mikroemulzioni metod<sup>128</sup>, Pechini metod<sup>129</sup>, impregnacioni metod<sup>130</sup>, koloidni metod<sup>131</sup> i dr. Najčešće korišćeni metod pripreme Pt katalizatora je koloidni metod. Koloidni metod podrazumeva korišćenje organskih stabilizatora<sup>131-133</sup> za dobijanje Pt katalizatora sa malom veličinom zrna i homogenom distribucijom veličine. On obično uključuje tri koraka: pripremu metalnog koloida, njegovu hemijsku redukciju i na kraju depoziciju redukovanog metalnog koloida na ugljeničnu podlogu.

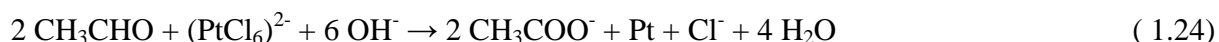
Korišćenjem etilen glikola kao stabilizujućeg, disperzionog i ujedno redukcionog sredstva dobija se modifikovani koloidni postupak tj. polioliol postupak. Ovim postupkom se dobija dobra disperzija i mala veličina platinskih nanočestica<sup>131,133-135</sup>. U polioliol postupku etilen glikol deluje kao redukcionni agens, i redukuje metalne jone do metalnog praha<sup>136</sup>. Dielektrična konstanta etilen glikola (41,4 na 298 K) kao i dielektrični gubitak su veliki tako da je lako postignuto njegovo brzo zagrevanje u mikrotalasnim uslovima<sup>137</sup>. Wang<sup>138</sup> je koristio "polioliol" postupak za pripremu Pt i Ru koloida. Uočio je da veličina koloida može biti kontrolisana dodavanjem vode u rastvor za sintezu i podešavanjem pH vrednosti rastvora. Obično se podešava pH vrednost reakcionog rastvora natrijum hidroksidom do pH~12. Ta pH vrednost ima značajni uticaj na veličinu čestica<sup>139</sup>. Li<sup>140</sup> i saradnici su proučavali uticaj pH vrednosti u mikrotalasnoj sintezi sa etilen glikolom kao redukcionim sredstvom na veličinu i distribuciju Pt čestica. Uočili su da na niskim pH vrednostima (pH do 6) Pt čestice aglomeriraju i nisu dobro dispergovane na ugljeničnu podlogu. Na višim pH vrednostima aglomeracija je sprečena i distribucija Pt čestica

na podlozi je dobra. Predložili su mehanizam po kom se vidi uticaj pH vrednosti na veličinu i distribuciju Pt čestica prilikom sinteze u rastvoru etilen glikola:



Etilen glikol prilikom mikrotalasne sinteze prelazi u acetatni oblik koji formira helatni kompleks sa Pt preko svojih karboksilnih grupa i na taj način stabilise redukovani metal i sprečava dalju aglomeraciju metalnih čestica. Na niskim pH vrednostima interakcija između Pt i kisele forme etilen glikola (sirćetna kiselina) je mala, pa zbog toga Pt čestice nisu stabilne i više aglomeriraju. Wang<sup>139</sup> je istakao da se i dodatkom vode tj. kontrolisanim odnosom etilen glikola i vode (20:1) kao i kontrolisanim molarnim odnosom hidroksida prema molarnom odnosu metala takođe postiže optimalna veličina metalnih čestica. Etilen glikol svojom visokom viskoznošću takođe doprinosi sprečavanju aglomeracije i zbog tog razloga je sadržaj vode u reakcionom rastvoru bitan jer on menja viskoznost etilen glikola. Dobra osobina etilen glikola je i ta što se lako uklanja iz katalizatora na temperaturama čak manjim od 160 °C bez menjanja osobina sintetizovanog katalizatora.

Li<sup>141,142</sup> i saradnici su uočili da acetatni oblik koji je nastao oksidacijom etilen glikola formira helatni kompleks preko njegovih karboksilnih grupa i tako deluje kao stabilisuće sredstvo za Pt koloide. To se može predstaviti jednačinom 3.0.



Na niskim pH interakcija između Pt čestica i acetatnog oblika je mala pa su zbog toga Pt čestice nestabilne, aglomerirane i imaju široku distribuciju veličine. Dodatkom KOH do vrednosti od oko pH~ 9 dobija se mala aglomeracija i dobra disperzija Pt koloidnih čestica. Još jedna prednost polirol metode je što se etilen glikol nakon sinteze lako uklanja pri temperaturama manjim od 160 °C bez menjanja svojstva sintetizovanog katalizatora.

Sam proces redukcije platinskog prekursora može da se vrši na više načina: zagrevanjem u uljanom kupatilu, redukcijom uz pomoć bor hidrida ili mikrotalasnom iradijacijom. Za

redukciju zagrevanjem u uljanom kupatilu potrebna je temperatura od 130 - 160 °C, i da bi bila potpuna ( potpuna redukcija Pt<sup>4+</sup> u Pt<sup>0</sup>) potrebno je oko 3 sata zagrevanja. Zbog dugog vramena trajanja danas se umesto sinteze u uljanom kupatilu sve češće koristi postupak zagrevanja u mikrotalasnoj pećnici. Pre svega cilj je dobiti brz i efikasan metod za dobijanje visoko dispergovanog katalizatora. Liu<sup>143</sup> i saradnici su platinski koloid stabilisan polimerom sa uniformnim sfernim oblikom čestica dobili postupkom sinteze u mikrotalasnoj pećnici. Prosečni dijametar Pt koloidnih čestica bio je oko 2-4 nm sa uskom distribucijom veličine. Prednost sinteze katalizatora u mikrotalasnoj pećnici u odnosu na zagrevanje u uljanom kupatilu je dobijanje katalizatora sa uskom distribucijom veličine čestica zbog toga što se zagrevanjem u mikrotalasnoj pećnici dobija konstantna temperatura u celoj zapremini rastvora, tj. omogućava homogeno zagrevanje rastvora. Mikrotalasi mogu da prodiru kroz reakcioni rastvor i omogućće homogeno zagrevanje pri čemu se reakcioni prekursor za platinski katalizator H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> brzo redukuje do Pt<sup>0</sup> u isto vreme i za kratko vreme (~30 s) u celoj zapremini. Tako se dobijaju kristalni nukleusi koji su preduslov za dobijanje monodisperznih koloidnih čestica. Menjanjem molarnog odnosa između platine i redukcionog agensa (obično etilenglikola) dobija se različita veličina čestice platinskog koloida. Liu je takođe potvrdio da dodatak NaOH u rastvor pre aktivacije u mikrotalasnoj pećnici takođe obezbeđuje manju veličinu čestica<sup>143</sup>. Uticaj mikrotalasa na sintezu elektrokatalizatora može biti podeljen u dve kategorije: termalni efekti i netermalni efekti. Termalni efekti su prouzrokovani temperaturskim režimom koji se može programirati dok se netemperaturski efekti odnose na specifična svojstva mikrotalassne aktivacije.

Bitan preduslov za uspešnu sintezu ovim postupkom je čistoća posuđa, koncentracija reagenta, brzina i redosled dodavanja kao i temperatura i brzina zagrevanja.

## 1.6. Mikrotalassna sinteza

Iako prvi izveštaji o mikrotalassno-asistiranoj organskoj sintezi datiraju još od 1986. godine, proboj ove tehnike kao rutinske tehnike u sintezi je bio veoma spor. Glavni razlog je bila teškoća u savladavanju jaćine zraćenja, dok je sa druge strane olakšanje bilo u pronalaženju opreme za izvođenje mikrotalassne iradijacije. To olakšanje u pronalaženju opreme se odnosi čak i na korišćenje uređaja iz domaćinstva – mikrotalassne pećnice.

### 1.6.1. Teorijski aspekti mikrotalasnog dielektričnog zagrevanja

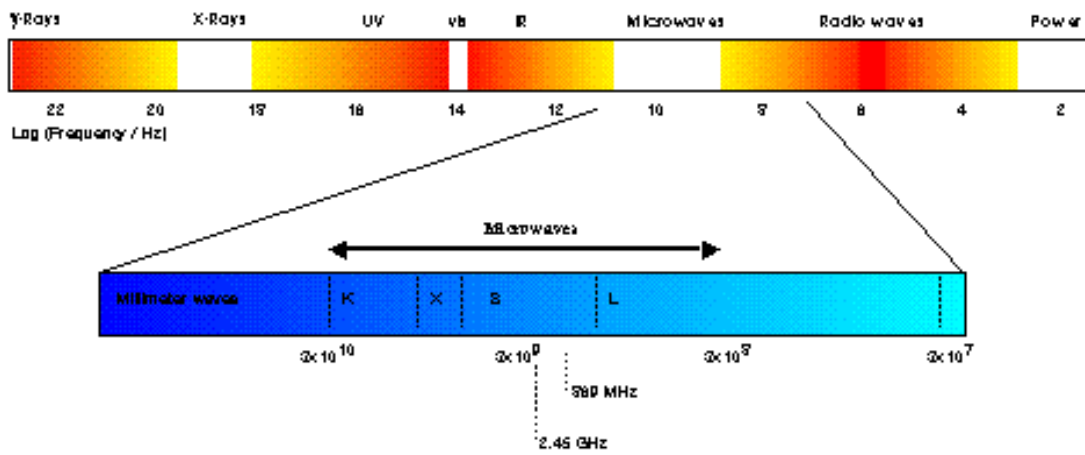
Napredak hemije se vezuje za pronalaženje novih reagenasa kao i novih načina uvođenja energije u hemijsku reakciju<sup>144</sup>. U vreme alhemije energija se mogla proizvesti samo termički odnosno vatrom. Humphrey - Davy-jevo izdvajanje natrijuma, kalijuma, kalcijuma, stroncijuma i barijuma kao čistih metala, korišćenjem elektrolitičke metode početkom devetnaestog veka, bila je odlična ilustracija kako alternativni izvor energije može otvoriti potpuno novo poglavlje u hemiji. Od tada pa nadalje hemičari rade na pronalaženju novih izvora energije u cilju olakšanja i poboljšanja uslova sinteze.

Prvi pouzdan uređaj za generisanje određene frekvencije mikrotalasnog zračenja su konstruisali Randall i Boot na univerzitetu u Birmingemu za vreme drugog svetskog rata<sup>145</sup>. Tada je napravljen veliki broj magnetrona jer su oni činili osnovu radarskih transmitera za avione i protiv-avionske uređaje. Prva patentirana mikrotalasna pećnica bila je u bostonskom restoranu 1946. godine dok su se već sledeće godine prototipi ovog uređaja našli i u komercijalnoj upotrebi. Prednosti mikrotalasnog dielektričnog zagrevanja u analitičkim procesima su odmah uočeni pa su se specijalno dizajnirani mikrotalasni uređaji za hemijsku analizu ubrzo našli na tržištu.

Dugo godina nakon otkrića mikrotalasnog zračenja se verovalo da je mikrotalasno dielektrično zagrevanje isključivo vezano za specifičnu interakciju između molekula vode i mikrotalasnog zračenja pa je i primena mikrotalasnog zračenja bila ograničena. Ranim radovima Hippela ustanovljeno je da ova osobina nije ograničena samo na molekule vode već da su i drugi materijali sposobni da interaguju sa mikrotalasnim zračenjem. Nakon opsežnih istraživanja Gedye i Majetich-a 1986.god. broj organskih reakcija koje su mogle biti ubrzane mikrotalasnim zagrevanjem se povećao pa je i korišćenje mikrotalasnog dielektričnog zagrevanja u organskoj, neorganskoj i organometalnoj hemiji vrlo brzo prošireno tako da sada ima preko 2000 radova zasnovanih na primeni mikrotalasnog zračenja u sintezi novih jedinjenja. Postoje još uvek nerazjašnjena pitanja kao što je kako pronaći tehničko rešenje koje je vezano za sigurno aktiviranje zapaljivih organskih tečnosti kao i kako izmeriti tačnu temperaturu u toku reakcije.

Mikrotalasna hemija uključuje korišćenje mikrotalasnog zračenja za izvođenje hemijskih reakcija, i u suštini se odnosi na hemijsku analizu i hemijsku sintezu. Mikrotalasno zračenje se uspešno primenjuje i u industriji za sušenje, zagrevanje, sinterovanje i sl.

U elektromagnetnom spektru mikrotalasi leže između infracrvenog i radiotalasnog spektra. Mikrotalasi imaju talasnu dužinu između 0.01 i 1 metara odnosno imaju frekvenciju između 0.3 i 30 GHz. Međutim, za njihovo korišćenje u laboratorijskim uslovima koriste se frekvencije od 2.45 GHz, pošto ta frekvencija ima dobru dubinu prodiranja u hemijskim reakcijama u laboratoriji.



Slika 4. Spektar elektromagnetnog zračenja

## 1.6.2. Principi mikrotalasne tehnologije

Osnovni princip mikrotalasnog zagrevanja uključuje pobuđivanje polarnih molekula ili jona koji osciluju pod efektom oscilujućeg električnog ili magnetnog polja<sup>146</sup>. U prisustvu oscilujućeg polja čestice pokušavaju da se orijentišu ili da budu u fazi sa poljem. Međutim kretanje čestica je ograničeno zbog postojanja sila otpora ( međučestične interakcije i električnog otpora) koji ograničava kretanje čestica i generiše neuređeno kretanje, proizvodeći toplotu.

Zbog toga što različiti materijali imaju različito ponašanje pod uticajem mikrotalasnog zračenja, materijali se mogu podeliti na:

- materijale koji su transparentni za mikrotalase (sumpor na primer)
- materijale koji reflektuju mikrotalase (bakar na primer)
- materijale koji absorbuju mikrotalase (voda na primer)

Samo materijali koji absorbuju mikrotalase su relevantni za mikrotalasnu hemiju. Ti materijali mogu da budu podeljeni u kategorije prema tome kojim se mehanizmom zagrevaju prilikom mikrotalasnog ozračivanja. Tako razlikujemo:

- dipolarnu polarizaciju
- kondukcioni mehanizam
- interfacijalnu polarizaciju

### 1.6.2.1. Dipolarna polarizacija

Dipolarna polarizacija je proces pri kome se toplota stvara u polarnim molekulima. Izlaganjem oscilujućem elektromagnetnom polju odgovarajuće frekvencije, polarni molekuli pokušavaju da prate polje i prilagode se u fazi sa poljem. Međutim, zbog postojanja intermolekulskih sila, polarni molekuli osećaju inerciju i nisu sposobni da prate polje. To rezultuje ka nasumičnom kretanju čestica i ta nasumična interakcija generiše toplotu.

Ključni uslov dipolne polarizacije je da oblast frekvencije oscilujućeg polja bude adekvatna za odigravanje interčestične interakcije. Ako je oblast frekvencije veoma visoka, intermolekularne sile će zaustaviti kretanje polarnog molekula pre nego što pokuša da prati polje. Sa druge strane ako je oblast frekvencije niska polarni molekul ima dovoljno vremena da se podesi sa fazom polja. Mikrotalasno zračenje ima odgovarajuću frekvenciju (0.3 do 30 GHz) za



oscilovanje polarnih čestica i njihovu interčestičnu interakciju. Treba istaći da je energija mikrotalasnog fotona 0.037 kJ/mol što je dosta niska energija ako se uzme da je za kidanje tipične molekulske veze potrebna energija od 80-120 kJ/mol. Zbog toga mikrotalasna ekscitacija molekula ne utiče na strukturu organskih molekula.

### **1.6.2.2. Kondukcioni mehanizam**

Kondukcioni mehanizam stvara toplotu preko otpora električne struje. Oscilujuće elektromagnetno polje pobuđuje oscilaciju elektrona ili jona u provodniku što dovodi do pojave električne struje. Ova struja izaziva unutrašnji otpor koji greje provodnik. Glavno ograničenje ove metode je da nije primenljiva za materijale koji imaju visoku provodljivost, zbog toga što takvi materijali reflektuju većinu zračenja koja padne na njih.

### **1.6.2.3. Međupovršinska interakcija**

Međupovršinska polarizacija je metod koji može da se smatra kombinacijom kondukcione i dipolarne polarizacije. Ovaj mehanizam je bitan kod sistema koji obuhvataju provodne materijale dispergovane u neprovdnim materijalima. Takav je primer dispergovanih čestica u sumporu. Sumpor ne odgovara na mikrotalase a metali reflektuju većinu mikrotalasne energije kojoj su izloženi. Međutim kombinovanjem obe vrste materijala (provodne i neprovodne) dobijamo dobre mikrotalasne absorbujuće materijale. Da bi se ovo postiglo potrebno je da metali budu u obliku praha. To je zbog toga što za razliku od površine metala, metalni prah dobro absorbuje mikrotalasno zračenje. On absorbuje zračenje i zagreva se mehanizmom sličnim dipolarnoj polarizaciji. Sredina u kojoj se nalazi metalni prah se ponaša kao rastvarač za polarne molekule i sprečava kretanje jona preko sila koje su ekvivalentne interčestičnim interakcijama u polarnim rastvaračima. Te ograničavajuće sile pod uticajem oscilujućeg polja indukuju fazno zaostajanje u kretanju jona. To fazno zaostajanje generiše nasumično kretanje jona i vodi ka zagrevanju sistema.

## 1.7. Prednosti mikrotalasnog zagrevanja

Poređenjem sa konvencionalnim tehnikama zagrevanja, mikrotalasno zagrevanje povećava brzinu nekih hemijskih reakcija od 10 do 1000 puta. Povećanje brzine reakcije u tečnostima prilikom mikrotalasnog zagrevanja se može pripisati superzagrevanju rastvarača, na primer vode, koja kada se zagreva konvencionalnim metodama ključa na 100 °C. Međutim ako se zagrevanje vode odvija u mikrotalasnim uslovima na 500 W u toku jedne minute tačka ključanja vode poraste na 119 °C. Prednosti mikrotalasnog zagrevanja u odnosu na konvencionalne metode zagrevanja su prikazane u tabeli 2.

Tabela 2. Prednosti mikrotalasnog u odnosu na konvencionalne metode zagrevanja

<b>Konvencionalno zagrevanje</b>	<b>Mikrotalasno zagrevanje</b>
Grejanje reakcionog rastvora počinje od zidova posude u kome se rastvor nalazi	Grejanje reakcionog rastvora ide direktno unutar rastvora
Posuda u kojoj je rastvor treba da bude u direktnom kontaktu sa izvorom toplote	Posuda u kojoj je rastvor nije u direktnom kontaktu sa izvorom toplote
Zagrevanje se postiže putem električnog ili termalnog izvora toplote	Zagrevanje se postiže elektromagnetnim zračenjem
Mehanizam zagrevanja uključuje kondukciju	Mehanizam zagrevanja uključuje dielektričnu polarizaciju i kondukciju
Transfer energije ide od zidova posude ka unutrašnjosti rastvora uz postojanje temperaturske razlike	Nema transfera toplote od zidova ka rastvoru već se zagreva samo rastvorna supstanca i rastvarač, čime se postiže uniformno zagrevanje
Pri konvencionalnom zagrevanju najveća temperatura rastvora u otvorenom sudu je ograničena tačkom ključanja rastvora	Pri mikrotalasnom zagrevanju temperatura rastvora može biti veće od njegove tačke ključanja tj. postiže se superzagrevanje
Pri konvencionalnom zagrevanju sve komponente rastvora se zagrevaju podjednako	Pri mikrotalasnom zagrevanju postiže se selektivno zagrevanje komponenti rastvora
Brzina zagrevanja je mala	Brzina zagrevanja je velika

Postoji još niz prednosti mikrotalasne sinteze u odnosu na sinteze sa konvencionalnim zagrevanjem, kao što su brzo startovanje, kratka brzina zagrevanja, laka kontrola temperature, niska cena itd.

## **2. Eksperimentalni deo**

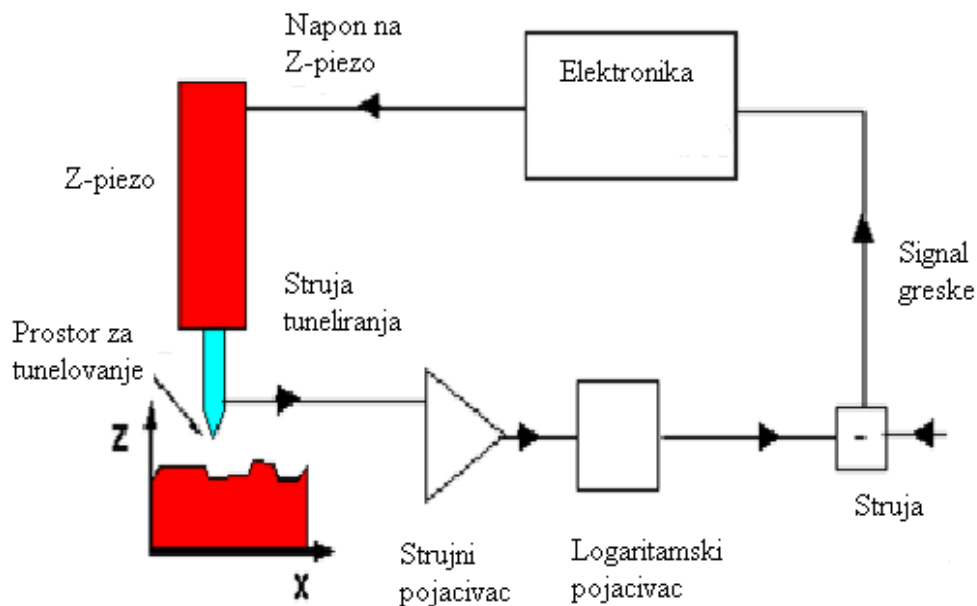
### **2.1. Eksperimentalne tehnike za karakterizaciju sintetizovanih katalizatora**

#### **2.1.1. Voltometrija**

Danas je metoda ciklične voltetrije najčešće primenjena metoda za proučavanje elektrodnih procesa. Potencijal radne elektrode može se pratiti tokom prelaza kontrolisane struje. U LSV (linearna skenirajuća voltetrija) tehnici promena potencijala odvija se samo u jednom smeru (pozitivnom ili negativnom) i počinje i zaustavlja se na unapred odabranim vrednostima. U CV (cikličnoj voltetriji) tehnici brzina promene potencijala se menja od početne do krajnje vrednosti i ponovo vraća ka početnoj vrednosti potencijala. Moć ciklične voltetrije leži u njenoj sposobnosti da brzo obezbedi bitne informacije o termodinamici redoks procesa, o kinetici hetrogenog elektronskog transfera i o ukupnoj hemijskoj reakciji adsorpcionog procesa. Ciklična voltetrija se obično koristi kao početna metoda ispitivanja u elektro-analici. Ona brzo pokazuje lokaciju redoks potencijala elektroaktivnih vrsta. Ciklična voltetrija takođe može da pokaže stepen reverzibilnosti reakcije, prisustvo konsektivnih elektrohemijskih stupnjeva u mehanizmu reakcije, prisustvo hemijskih stupnjeva kao i njihov redosled. Kao dijagnostički kriterijumi koriste se vrednosti veličina dobijenih iz cikličnih voltamograma kao što su: gustina struje anodnog ili katodnog pika kao i potencijali anodnog ili katodnog pika. Praćenjem zavisnosti gustine struje sa kvadratnim korenom iz brzine linearne promene potencijala, zatim upoređivanjem gustine struje anodnog i katodnog pika kao i merenjem razlike potencijala anodnog i katodnog pika možemo da utvrdimo o kom se tipu reakcije radi. U ovom radu metoda ciklične voltetrije biće korišćena za karakterizaciju katalizatora i praćenje njihove katalitičke aktivnosti u reakciji oksidacije ugljen monoksida, etanola i mravlje kiseline.

### 2.1.2. Skenirajuća tunelirajuća mikroskopija (STM)

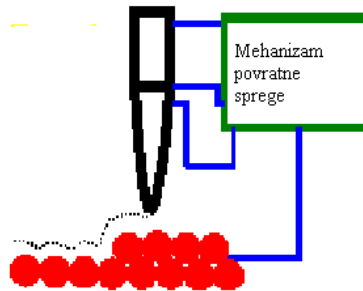
Skenirajući tunelirajući mikroskop je vrsta elektronskog mikroskopa visoke rezolucije koja se koristi za dobijanje trodimenzionalne slike provodnih površina na atomskom nivou. STM tehnika se bazira na fenomenu kvantno mehaničkog tunelovanja. Taj fenomen karakteriše postojanje veoma male struje između oštrog tipa i površine kada se između tipa i provodne površine dovede napon i kada se tip pozicionira na samo nekoliko nanometara od površine uzorka ( nema direktnog kontakta između tipa i uzorka). Ta struja se zove struja tunelovanja i ona je reda veličine nanoampermetra kada je zadati napon 1 V. Ako je vrh tipa naoštren tako da je njegov aktivni tunelirajući element atomskih dimenzija, onda je reprodukovana slika površine atomske rezolucije. Struja tunelovanja je u eksponencionalnoj zavisnosti sa rastojanjem tipa i uzorka i ta zavisnost je princip rada STM mikroskopa. Postoje dva režima rada STM-a: režim sa konstantnom strujom tunelovanja i režim sa konstantnom visino skeniranja<sup>147</sup>. Princip rada STM-a je prikazan na slici 5.



Slika 5. Princip rada STM-a

### 2.1.2.1. Režim sa konstantnom strujom tunelovanja

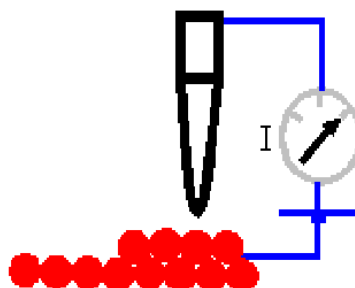
Topografija površine se najčešće dobija na ovaj način. U toku ovog režima registruje se napon u zavisnosti od visine između tipa i uzorka pri čemu je konstantana struja tunelovanja. Princip rada prikazan je na slici 6.



Slika 6. Princip rada STM-a sa konstantnom strujom tunelovanja

### 2.1.2.2. Režim sa konstantnom visinom skeniranja

Ako se skeniranje odvija tako da se tip stalno kreće na konstantnoj visini iznad površine uzorka tada dolazi do promene struje tunelovanja u zavisnosti od konfiguracije površine. Nedostatak ovog režima je što se mogu snimati površine samo izrazito glatkih uzoraka (hrapavost ne sme biti veća od 0.5-1 nm). Prednost je velika brzina skeniranja koja je i nekoliko hiljada puta veća od brzine skeniranja pri konstantnoj struji. Princip rada u režimu sa konstantnom visinom je prikazan na slici 7.



Slika 7. Princip rada STM-a sa konstantnom visinom tunelovanja

STM je jedan od najznačajnijih načina ispitivanja površine sa sposobnošću da pokaže strukturu površinskih slojeva atoma ili molekula. STM-om se mogu ispitivati defekti na površini, hrapavost uzorka i mnoge druge osobine na atomskoj skali. Takođe STM može biti korišćen za pomeranje pojedinačnih atoma po površini tj njeno menjanje. U ovom radu STM tehnika je korišćena za određivanje veličine čestice, distribucije čestice po veličini kao i morfologije površine platinskih katalizatora, sintetizovanih iz koloidnih rastvora mikrotalasnom aktivacijom, pre njihovog nanošenja na ugljeničnu podlogu.

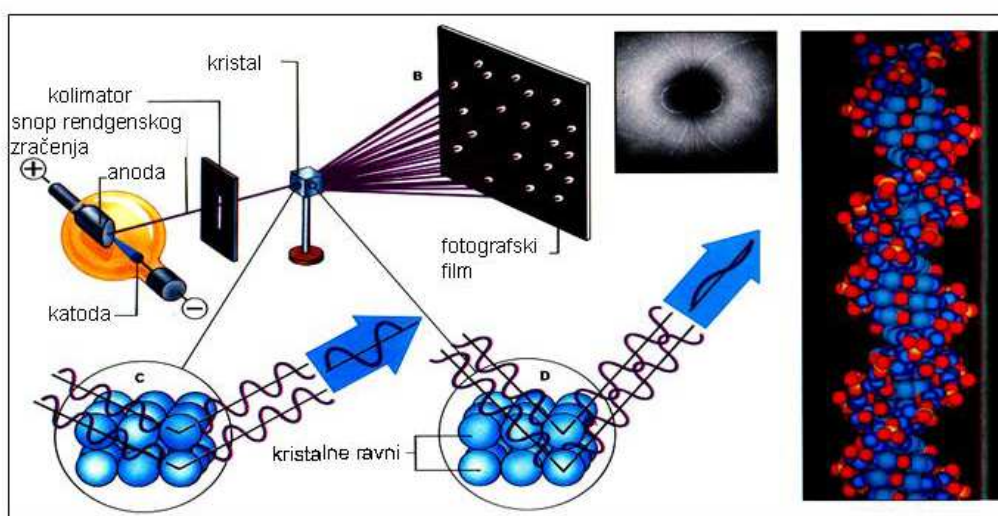
### 2.1.3. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijska analiza predstavlja metodu termijske analize u kojoj se posmatra masa uzorka u zavisnosti od temperature, pri čemu je temperatura unapred zadata, obično linearno rastuća, funkcija vremena. Termogravimetrija predstavlja važnu analitičku metodu koja omogućava praćenje različitih vidova transformacije uzorka vezane za promenu mase, kao što su gubitak adsorbovane ili strukturne (kristalne) vode, termička razlaganja uz oslobađanja gasovitih ili tečnih isparljivih produkata, sagorevanje u vazdušnoj atmosferi ili vezivanje gasova iz atmosfere u neisparljive produkte<sup>148</sup>. Za svaku jednostepenu neizotermnu reakciju mogu se konstatovati dve karakteristične temperature: temperatura početka T1 i temperatura završetka reakcije T2. Ako reakciju predstavimo u obliku:  $A = B + C$ , pri čemu su A i B neisparljivi a C predstavlja isparljivo jedinjenje, temperatura početka reakcije se može definisati kao temperatura na kojoj gubitak mase dostiže osetljivost termovage, dok se finalna temperatura može definisati kao ona temperatura iznad koje se ne zapaža dalje smanjenje mase, tj. došlo je do potpunog termičkog razlaganja A u B. Pored karakterističnih temperatura drugi bitan rezultat termogravimetrijske analize je promena mase, koja se izražava u procentima polazne mase uzorka.

U ovom radu TGA je korišćena za određivanje količine (težinskih procenata) metala u katalizatorima nakon sinteze i nanošenja na ugljeničnu podlogu. Cilj je bio da se dobiju informacije o slaganju u količini metala sintetizovanih katalizatora sa polaznim proračunom tj. željenim vrednostima.

#### 2.1.4. Rendgenska difrakciona analiza polikristalnog materijala

Rendgenska difrakcija na polikristalnom materijalu je nedestruktivna metoda koja ima široku primenu za karakterizaciju kristalnih materijala (slika 8). Ova metoda se koristi za identifikaciju faza, kvantitativnu analizu kao i analizu strukturnih nesavršenosti. Danas je primena ove metode proširena i na nove oblasti, kao što su određivanje kristalne strukture i analiza mikrostrukturnih parametara.



Slika 8. Princip rada rendgenskog difraktometra

Snop rendgenskog zračenja sa anode pada na kristal pri čemu dolazi do difrakcije na kristalnim ravnima. Difraktovano zračenje detektuje se na fotografskom filmu ili pomoću detektora pri čemu se dobijaju podaci o strukturi uzorka koji se ispituje.

Različite vrste mikro i nanokristalnih materijala kao što su neorganski i organski materijali, lekovi, minerali, metali, keramika i kompoziti mogu se analizirati rendgenskom difrakcijom. Osim toga mogu se analizirati masivni materijali, tanki filmovi, polikristalni materijali i sl. Količina podataka koji se mogu dobiti iz nekog materijala ovom metodom zavisi od pripreme i karakteristika uzoraka, kompleksnosti njegove strukture kao i performansi uređaja i uslova snimanja tj. prikupljanja podataka.

Rendgenski zraci (X zraci) su elektromagnetni talasi velikih frekvencija i malih talasnih dužina (0.01 – 10 nm), čija energija fotona iznosi od 100 eV do 100 KeV. U difrakcionoj analizi

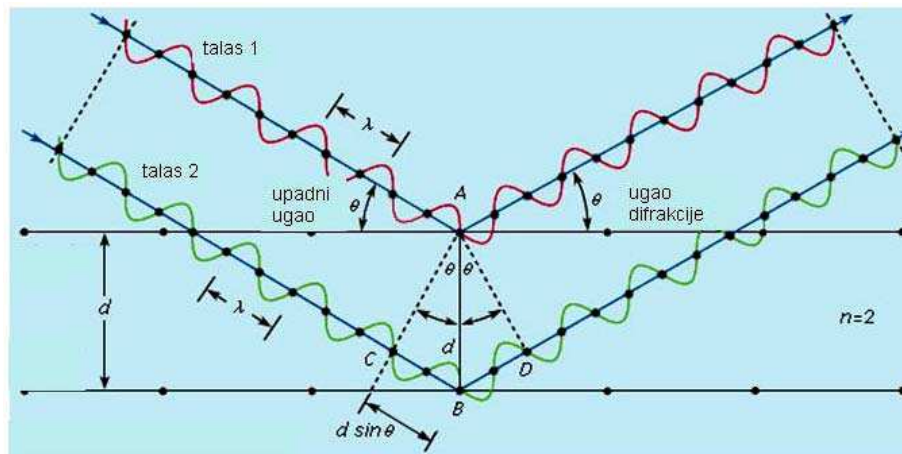
koristi se rendgensko zračenje sa malim talasnim dužinama u opsegu od nekoliko do 0,01nm što odgovara energijama fotona od 1 KeV do 120 KeV. S obzirom da je talasna dužina rendgenskog zračenja približna veličini atoma, ovo zračenje je pogodno za određivanje strukturnog uređenja atoma i molekula različitih materijala<sup>149</sup>.

Rendgenski zraci mogu biti proizvedeni uz pomoć rendgenske cevi ili sinhrotrona. U rendgenskoj cevi rendgenski zraci nastaju kada usmereni snop elektrona, ubrzan prolaskom kroz polje visokog napona, udari u stacionarnu ili rotirajuću anodu. Prilikom interakcije elektrona koji padaju na anodu i atoma anode, emituje se kontinuirani spektar rendgenskog zračenja, koji se naziva belo zračenje. Kad napon na rendgenskoj cevi dostigne određenu kritičnu vrednost karakterističnu za metal od koga je napravljena anoda (eksitacioni potencijal), elektroni koji padaju na anodu imaju dovoljno energije da izbace elektron iz omotača atoma koji grade anodu. Upraznjeno mesto popuniće elektron sa višeg energetskog nivoa. Razlika energije koja se oslobađa na ovaj način, predstavlja karakteristično rendgensko zračenje. Anoda rendgenskih cevi najčešće je izgrađena od Cu i Mo, koji emituju energiju rendgenskog zračenja od 8 KeV (za Cu) i 14 KeV (za Mo) sa odgovarajućim talasnim dužinama od 1,54178 (Cu) i 0,71069 Å (Mo).

U novije vreme, sinhrotron se sve češće koristi kao izvor rendgenskog zračenja. Sinhrotronsko zračenje nastaje tako što elektroni ili pozitroni brzinom bliskoj brzini svetlosti kruže unutar prstena. Ovaj moćni izvor, čiji je intenzitet zračenja od hiljadu do milion puta veći od zračenja laboratorijskih rendgenskih cevi, postaje nezamenljiv za širok spektar strukturnih ispitivanja i omogućava značajan napredak nauke i tehnologije.

Osnovni princip difrakcije, koji je ustanovio W. L. Bragg, predstavlja najopštiji princip u okviru teorije o difrakciji. Prema Bragu, kristal se može posmatrati kao skup paralelnih atomskih ravni na podjednakim međusobnim rastojanjima, sa kojih se rasejanje X-zraka može posmatrati kao njihova refleksija. Kao što se može videti na slici snop monohromatskih X-zraka (talasne dužine  $\lambda$ ) pada pod uglom  $\Theta$  na niz paralelnih ravni sa međusobnim rastojanjem  $d$ . Najveći deo X-zraka zraka proći će kroz kristal, dok će se samo manji deo odbijati od kristalnih ravni u kojima su raspoređeni atomi (slika 9). Odbijeni zraci interferiraju međusobno, usled čega dolazi do slabljenja ili pojačanja njihovog intenziteta.





Slika 9. Bragov zakon difrakcije.

Do konstruktivne interferencije, tj. do pojačavanja intenziteta reflektovanih zraka, doći će samo ukoliko su reflektovani zraci u fazi, odnosno ukoliko je zadovoljena Bragova jednačina (1.25):

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (1)$$

gde je:

$n$  - ceo broj, red refleksije

$\lambda$  - talasna dužina upadnog zračenja,

$d$  - rastojanje između dve susedne ravni u kristalu,

$\theta$  - ugao pod kojim upadni snop pada na kristal.

Ako upadni snop pada na kristal pod uglom različitim od Bragovog ugla  $\theta$ , dolazi do destruktivne interferencije, tj. do opadanja intenziteta<sup>149</sup>.

#### 2.1.4.1. Ritveldova analiza

Većina kristalnih struktura, koje su danas dostupne u različitim kristalografskim bazama rezultat su analize podataka rendgenske ili neutronske difrakcije na monokristalu i mnogo manje na polikristalnom materijalu. Problem je u tome što je za većinu materijala, veoma teško naći ili sintetisati monokristal pogodan za difrakciona proučavanja. U mnogim od ovih slučajeva, gde nije moguće obezbediti kvalitetan uzorak monokristala, rendgenska ili neutronska difrakcija na polikristalnim uzorcima, omogućavaju prevazilaženje ovog problema. Nekada je rendgenska difrakciona analiza polikristalnog materijala korišćena samo kao efikasan metod za identifikaciju

faza, a ne i za ispitivanja strukture materijala, pre svega zbog preklapanja difrakcionih maksimuma, kao i nemogućnosti preciznog određivanja položaja refleksija. Razvoj Ritveldove metode<sup>150-152</sup> doprineo je da se prevaziđe ovaj problem. Za razliku od klasičnih metoda, koje posmatraju samo integrisani intenzitet tj. refleksiju kao eksperimentalni podatak, ovom metodom analizira se celokupni difraktogram. Ritveldova analiza omogućava poređenje intenziteta izmerenog i izračunatog difraktograma u svakoj tački. Njihove razlike se koriste za utačnjavanje strukturnog modela. Veličina koja se minimizira definisana je jednačinom (2.1):

$$S_y = \sum w_i (y_{oi} - y_{ci})^2 \quad (2.1)$$

gde je:

$w_i = 1/y_{oi}$  - težinska funkcija

$y_{oi}$  - izmereni intenzitet na  $i$ -tom koraku difraktograma,

$y_{ci}$  - izračunati intenzitet na  $i$ -tom koraku difraktograma.

Na vrednost izračunatog intenziteta ( $y_{ci}$ ), na  $i$  - tom koraku, osim kvadrata strukturne amplitude koja se izračunava na osnovu pretpostavljenog strukturnog modela, znatno utiču izabrana profilna funkcija i intenzitet bazne linije. Ova konstatacija proizilazi iz činjenice da pik na realnom difraktogramu nije prava, vertikalna linija, već je njegov intenzitet raspoređen u nekom opsegu ugla  $2\theta$  oko izračunatog položaja refleksije. Izračunati intenzitet u tački  $i$ ,  $y_{ci}$ , dat je izrazom (2.5).

$$Y_{ci} = S \sum L_P M |F_{hkl}|^2 \Omega (2\theta_i - 2\theta_k) P_{hkl} A + Y_{bi} \quad (2.5)$$

gde je

$S$  - faktor skale,

$L_P$  - Lorenc-polarizacioni faktor,

$F_{hkl}$  - strukturni faktor Bragg-ove refleksije  $hkl$ ,

$A$  - korekcija za asimetriju,

$P_{hkl}$  - korekcija za preferentnu orijentaciju,

$\Omega (2\theta_i - 2\theta_k)$  - izabrana profilna funkcija,

$Y_{bi}$  - intenzitet bazne linije ili šuma u tački  $i$ .

Da bi se postiglo dobro slaganje izmerenog i izračunatog strukturnog modela potrebno je imati kvalitetne ulazne podatke, kako difrakcione tako i strukturne. Kvalitet utičnjavanja izražava se brojačano preko tzv. faktora slaganja, odnosno  $R$  - faktora. Najčešće korišćeni faktor

slaganja je težinski profilni faktor,  $R_{wp}$  i kod prikupljanja rendgenskih difrakcionih podataka, njegova vrednost zavisi od broja prikupljenih impulsa na svakoj mernoj tački, preferentne orijentacije, broja parametara koji se utičnjavaju<sup>150,153-155</sup>. Postoji još niz konvencionalnih faktora koji pokazuju kvalitet utičnjavanja: profilni faktor slaganja, Bragov faktor slaganja i strukturni faktor slaganja.

#### **2.1.4.2. Mikrostruktorna karakterizacija Ritveldovom metodom**

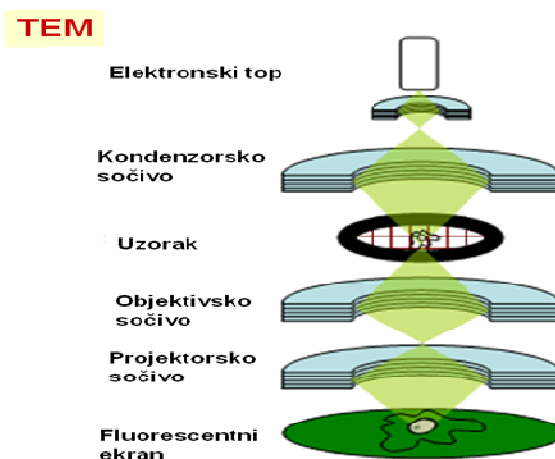
Mikrostruktorna karakterizacija je veoma značajna za nauku o materijalima jer od mikrostrukture zavise fizičke i hemijske osobine materijala. Mikrostruktura ili odstupanje od idealne strukture, utiče na širinu i oblik difrakcionih linija na difraktogramu. Širenje difrakcionih linija usled uticaja mikrostrukture potiče od malih kristalita i mikronapreznja unutar zrna. Pri analizi širenja difrakcionih linija, potrebno je iz eksperimentalnih linija  $h(\varepsilon)$  ukloniti uticaj instrumentalne linije  $g(\varepsilon)$  i izdvojiti čiste difrakcione linije  $f(\varepsilon)$ , koje su posledica mikrostrukturnog stanja uzorka. Prema tome, eksperimentalna funkcija difrakcionog profila, predstavlja konvoluciju instrumentalne i strukturne funkcije. Instrumentalna funkcija se odnosi na nesavršenost instrumenta, dok strukturna funkcija daje informaciju o mikronapreznju i veličini kristalita. Ritveldov metod omogućava utičnjavanje parametara pretpostavljenog strukturnog modela i efekata karakterističnih za dati instrument. Osnov metoda je u suštini metod najmanjeg kvadrata koji se koristi sve dok se ne dobije najbolje slaganje između izmerenih, i na osnovu pretpostavljenog strukturnog modela, proračunatih difrakcionih profila. Metod je baziran na simultanom utičnjavanju strukturnog modela, uzimajući u obzir difrakciono-optičke efekte, instrumentalne faktore i ostale karakteristike uzorka kao što su: parametri elementarne ćelije, relativni položaji atoma u elementarnoj ćeliji kristala, kao i njihovi termički parametri, okupacioni parametri, ali i mikrostrukturni parametri (veličine kristalita i mikronapreznja).

U ovom radu XRD analiza je korišćena za određivanja faznog sastava, konstante rešetke, kao i prosečne veličine čestice sintetizovanih katalizatora nanešenih na ugljeničnu podlogu.

### 2.1.5. Transmisiona elektronska mikroskopija

Transmisiona elektronska mikroskopija je vrsta mikroskopije koja se koristi za dobijanje uvećane slike objekata difrakcijom visokoenergetskih elektrona. Princip rada je da umesto vidljive svetlosti optičkih sočiva, za dobijanje uvećane slike objekta koristi snop elektrona koji se usmerava i fokusira uz pomoć elektromagnetnog polja. Pošto se povećanjem energije elektrona njihove De Brojjevske talasne dužine mogu učiniti znatno manjim od talasnih dužina vidljive svetlosti, elektronskim mikroskopom se mogu posmatrati objekti čija je veličina daleko ispod granice vidljivosti optičkim mikroskopom. Red veličine uvećanja elektronskog mikroskopa je  $10^6$ . TEM mikroskopijom se mogu ispitivati topografije čvrstih, neisparljivih materijala, mogu se ispitivati rezultati mehaničke ili neke druge metode obrade površina, disperznost praškastih materijala, raspored kristala i interkristalnih pukotina metala, legura i kompozitnih materijala, defekti kristalne strukture itd<sup>148</sup>. U katalizi se TEM najčešće koristi za proučavanje veličine, oblika i raspodele veličine čestica sintetizovanih katalizatora. Iz dobijenih slika se takođe može dobiti procena o stepenu urađenosti i broju defekata na nanometarskoj skali.

TEM dobija sliku uzorka propustajući snop elektrona kroz uzorak. Osnovni delovi TEM mikroskopa su smešteni unutar glavne mikroskopske kolone-metalnog cilindra u kome je vakum: elektronski top, kondenzatorsko sočivo, mesto za uzorak, objektivsko sočivo, projektorsko sočivo, fluorescentni ekran i fotografska ploča što se može videti sa slike 10.



Slika 10. Osnovni delovi TEM mikroskopa

Elektronski top emituje elektrone iz usijane volframove niti i ubrzava ih zadate energije u intervalu od 50 do 100 kV. Elektronski top i kondenzatorsko sočivo (jedno ili više magnetnih sočiva) predstavlja sistem za osvetljavanje. Kondenzatorsko sočivo fokusira elektronski snop na objekat koji je montiran na tanku foliju transparentnu za elektrone. Sam uzorak mora da bude dovoljno tanak da bi propuštao elektrone nesmanjujući im znatno brzinu. Elektoni koji prođu kroz objekat nose sa sobom informaciju o objektu u obliku intenziteta i faznih razlika, na osnovu čega se posle rekonstruiče lik objekta. Tako se dobija "međulik" objekta koji predstavlja nešto uvećanu sliku objekta. Glavno uvećanje postiže se pomoću projekcionog sočiva koje međulik projektuje na ekran ili fotografsku ploču. U postolju elektronskog mikroskopa smešten je visokovakumski sistem kojim se u toku rada mikroskopa na čitavom putu elektronskog snopa održava visoki vakum. Vakum u ovakvom sistemu mora da postoji kako bi se sprečilo rasipanje elektrona i jonizacija molekula vazduha.

Kada snop elektrona pogodi površinu uzorka dolazi do njihove interakcije sa atomima uzorka i te interakcije podrazumevaju elastične sudare i razne druge gubitke energije neelastičnim sudarima koji mogu da izazovu emisiju fotoelektrona, fluorescenciju X zraka ili emisiju Auger elektrona. Neki elektoni ne menjaju smer u odnosu na upadni snop i bivaju fokusirani na pravcu centralnog zraka upadnog snopa dok neki elektroni bivaju raštrkani pod određenim uglovima dajući žiže u raznim položajima žižne ravni. Ako se za formiranje lika koriste neskrenuti elektroni radi se o mikroskopiji svetlog polja i tako formiran lik je najsvetliji jer sadrži i sve elektrone koji nisu bili u interakciji sa uzorkom i ne nose nikakvu informaciju o njemu čime nepotrebno umanjuju konrasnost međulika. Zato se često koristi mikroskopija tamnog polja kod koje se lik formira od elektrona raštrkanih pod određenim uglom, zatim se oni fokusiraju u određenoj tački žižne ravni i samo se oni propuštaju aparaturom objektivna da formiraju međulik. Slika tamnog polja koja se dobijaja difrakcijom zraka daje informacije o kristalografskoj strukturi uzorka dok indukovani X zraci daju informaciju o sastavu uzorka.

U ovom radu TEM je korišćen za dobijanje informacije o veličini i raspodeli čestica po veličini nakon sinteze i nanošenja na ugljenik.

### **2.1.6. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) sa energetsom disperziono atomskom analizom (EDAX)**

Jedna od analitičkih metoda površinske karakterizacije hemijskog sastava površine je energetska disperziona atomska analiza (energy dispersive spectrometry – EDS, a negde se pominje kao X-ray fluorescence spectrometry). Ova metoda je vezana za SEM metodu<sup>148</sup>.

Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) pokazuje sliku površine uzorka detekcijom elektrona koji se odbijaju od spoljašnje površine uzorka. Uz pomoć SEM-a dobija se rezolucija od oko 10 nm tj. uveličanje je 20000 puta. Skeniranje površine se ostvaruje prelaženjem uskog snopa (primarnih) elektrona preko površine uzorka. U svakoj tački uzorka u interakciji elektrona primarnog snopa i molekula (atoma) uzorka dolazi do stvaranja "signala" koji se detektuje. Slika uzorka se može dobiti od reflektovanih upadnih elektrona ili od sekundarnih elektrona. Sekundarni elektroni su malih energija od 0 do 30 eV i s toga dolaze iz dubine od najviše 5 nm. Zbog toga slika uzorka koja se dobija od sekundarnih elektrona predstavlja pravu sliku površine. Energije reflektovanih elektrona su bliske energijama upadnih elektrona i mogu da potiču iz dubine od 1 do 2  $\mu\text{m}$ . Zbog toga slika dobijena pomoću reflektovanih elektrona reflektuje donekle i dubinu uzorka. Slika se takođe može formirati i uz pomoć karakterističnog X zračenja. Signal se mapira na video ekranu – svaka tačka interakcije odgovara posebnoj slici na ekranu. Oštrina slike zavisi od jačine signala sa uzorka (energija sekundarnih elektrona). U ovoj tehnici primarni elektronski snop se fokusira na uzorak (prečnik ispod 10 nm) i prelazi tačku po tačku, liniju po liniju. Detektor se podese da reaguje na određenu talasnu dužinu i dobijena slika predstavlja raspodelu odgovarajućeg elementa po ispitivanoj površini.

Kao i kod TEM-a uzorci za SEM moraju da budu neisparljivi da bi se unutar mikroskopa mogao održati vakum. Takođe uzorci moraju biti elektroprovodni jer se neprovodni uzorci upadnim snopom statički naelektrišu, zbog čega elektronski snop beži sa mesta koje se posmatra što onemogućuje posmatranje. Neprovodni uzorci se mogu učiniti provodnim napanjanjem ugljenika ili metala u vrlo tankom sloju koji ne narušava morfologiju uzorka.

EDS analiza predstavlja vrstu elektronske mikroanalize uz pomoć koje možemo da dobijemo kvalitativne i kvantitativne podatke o uzorku koji ispitujemo. Ova analiza kombinuje elektronsku mikroskopiju (SEM) i rendgensku spektrometriju. Fino fokusirani snop elektrona SEM mikroskopa služi u prvoj fazi analize za osmatranje i odabiranje dela površine uzorka za analizu,

a u drugoj fazi za pobuđivanje emisije rendgenskog zračenja. Analizom spektra rendgenskog zračenja utvrđuje se prisustvo i koncentracije pojedinih hemijskih elemenata u uzorku.

Zahvaljujući ovim karakteristikama EDS analiza je našla primenu u metalurgiji, geologiji, fizičkoj hemiji, medicini i dr.

Mehanizam međudejstva čvrstog uzorka sa pobudnim snopom elektrona energije nekoliko desetina keV, koji se koristi u mikroanalizi je vrlo složen. Deo upadnog snopa elektrona se reflektuje iz slojeva bliskih površinskom, a deo elektrona gube potpuno svoju energiju putem ekscitacije atoma materijala na emisiju karakterističnog rendgenskog zračenja i putem sopstvene emisije belog spektra zakočnog rendgenskog zračenja. Neki ekscitovani atomi umesto karakterističnog rendgenskog zračenja deekscituju se emisijom Auger-ovih elektrona karakterističnih energija.

Dubina u kojoj se vrši proces ekscitacije i koja se analizira ovom metodom kreće se u zavisnosti od energije pobuđujućih elektrona od 1000 do nekoliko desetina hiljada nanometara. Sa tih dubina dopiru rendgenski zraci čijim se razlaganjem po spektralnim linijama vrši identifikacija i određivanje prisutnih elemenata. U te svrhe bitno je samo karakteristično rendgensko zračenje, dok kontinualno predstavlja samo eksperimentalnu smetnju.

Uređaj za mikroelektronsku analizu je vrlo složen i sadrži sledeće osnovne delove: elektronsko-optički evakuisani sistem sa držačima i detektorima, optički sistem za posmatranje i podešavanje uzorka, visokovakumske pumpe, elektronski uređaj za napajanje elektronsko optičkog sistema i registraciju rezultata merenja i kompjuter za automatsko upravljanje mikrosondo i numeričku obradu rezultata merenja. Za analizu X-zračenja rasejanog iz ekscitovane zapremine uzorka po intenzitetu koristi se spektrometar. Kao detektor u EDS analizi koristi se poluprovodnička dioda (silicijum sa dodatkom litijuma) koja daje naponski signal po prolasku svakog kvanta x-zračenja, srazmeran njegovoj energiji.

Kvalitativna analiza pomoću mikrosonde predstavlja identifikaciju prisutnih elemenata na osnovu merenja talasne dužine karakterističnog rendgenskog zračenja koja je funkcija rednog broja elementa u periodnom sistemu. Identifikacija elemenata na osnovu rendgenskog spektra vrši se pomoću standardnih tablica talasnih dužina.

Kvantitativna analiza se vrši poredeći intenzitet linije posmatranog elementa u uzorku i standardu pri čemu je standard obično čist posmatrani element.

U ovom radu EDX analiza je korišćena za dobijanje informacije o atomskom odnosu metala u sintetizovanim katalizatorima. Cilj je bio da se dobiju informacije o slaganju u količini i odnosu metalnih komponenti sintetizovanih katalizatora sa polaznim proračunom tj. željenim vrednostima.

## **2.2. Kompjuterske simulacije primenom Teorije Funkcionala Gustine (Density Functional Theory, DFT)**

Jedan od ciljeva ove teze je i da se istraži i uspostavi veza između atomske i elektronske strukture sintetizovanih katalizatora na makroskopskom nivou i makroskopske brzine procesa odnosno aktivnosti katalizatora. Vrlo često eksperimentalni rezultati dobijeni ispitivanjem katalitičkih osobina sintetizovanih katalizatora i ispitivanjem njihovih površina vode ka postavljanju veoma interesantnih pitanja na koja odgovor ne možemo dobiti samo na osnovu rezultata eksperimenta. U takvim situacijama ponekad je moguće odgovoriti na postavljena pitanja korišćenjem *ab initio* pristupa<sup>156</sup>. Ovaj pristup podrazumeva korišćenje računarske hemije koja predstavlja granu hemije koja doprinosi rešavanju hemijskih problema koristeći principe računarstva. Ona koristi rezultate teoretske hemije, inkorporisane u efikasne kompjuterske programe, da proračuna hemijske strukture i osobine molekula. Mada njeni rezultati često služe kao dopuna eksperimentalnim podacima, postoje situacije u kojima ona predviđa nemerljive fenomene. Sa *ab initio* pristupom, tj. kompjuterskim simulacijama možemo u slučaju proučavanja elektrokatalize dobiti podatke o geometriji, energiji, elektronskoj strukturi i preferencijalnim mestima različitih adsorbata na dobro definisanim kristalnim ravnima. Svi ovi podaci nisu lako dostupni na osnovu eksperimenta.

Prema dosadašnjem mišljenju u nauci o površinama, reaktivnost površina direktno je povezana sa njenom elektronskom strukturom. S obzirom na činjenicu da nama ne može u napred biti poznata elektronska struktura neke površine pa samim tim ni njena reaktivnost, mora se pribeći korišćenju kompjuterskih tehnika za izračunavanje elektronske strukture. Jedna od najčešće korišćenih tehnika je tehnika koja se zasniva na fundamentalnoj vezi između elektronske gustine i ukupne energije sistema i ona se zove teorija funkcionala gustine (eng. Density Functional Theory, DFT)<sup>157</sup>. Da bi se rešio hamiltonijam poznat iz mikroskopske hemije koji opisuje elektronske strukture materijala, potrebno je rešiti Šredingerovu jednačinu koja je



parcijalna diferencijalna jednačina drugog reda po  $3N$  promenljivih ( gde je  $N$  broj elektrona u materijalu) što je neizvodljivo. DFT ovaj metod preformuliše na pronalaženje gustine naelektrisanja elektrona  $n(r)$  tj. na određivanje funkcije koja zavisi samo od prostorne koordinate. Pristup koji su predložili Kohn i Sham daje praktičnu proceduru za određivanje gustine  $n(r)$  i njihova jednačina određivanja gustine  $n(r)$  je osnovna radna jednačina u DFT kalkulacija.

DFT omogućava teorijsko izračunavanje čistih površina metala<sup>158</sup>, tankih metalnih slojeva<sup>159</sup>, legura čiji se sastav površinskog sloja može ali i ne mora razlikovati od sastava dubine materijala<sup>160</sup>, površinskih legura<sup>161</sup> i oksida<sup>162</sup>, kao i interakcija atomskih i molekulskih vrsta sa navedenim površinama, kao suštinskog koraka u svim elektrohemijskim reakcijama i reakcijama koje su katalizovane čvrstim katalizatorom. Među podacima koji se dobijaju su i podaci o geometriji čistih površina, elektronskoj gustini i populaciji elektronskih stanja, adsorpcionim energijama, vibracionim spektrima adsorbovanih intermedijera, informacije o relaksaciji i rekonstrukciji indukovanom adsorbatom itd.

Kritičan korak u primeni DFT kalkulacija je reprezentacija površine<sup>163</sup>. U slučaju gusto pakovanih (111) površina metala sa površinski centriranom kubnom (PCK) rešetkom slaganje sa eksperimentima je kvantitativno, dok je u slučaju površina (100) teško i kvalitativno i kvantitativno opisivanje ponašanja u eksperimentalnim uslovima<sup>156</sup>. Površine (110) prelaznih metala su najteže za tretiranje zbog velike realaksacije i rekonstrukcije površine<sup>164</sup>. Kod legura problem postoji u određivanju sastava površinskog sloja. On zavisi od kristalne ravni koja se posmatra, stehiometrijskog sastava legure i temperature<sup>165</sup>.

Pored sastava površinskog sloja treba znati i elektronska svojstva površina. Do sada se zna da hemijska reaktivnost neke površine prema atomskom ili molekulskom adsorbatu zavisi od elektronske strukture površine. Lokalna gustina stanja na Fermijevom nivou i centar d trake su veličine kojima se može opisati reaktivnost površine. Uočeno je da naprezanje površinskog sloja dovodi do destabilizacije d trake pri čemu se centar d trake pomera ka većim vrednostima dok sabijanje površinskog sloja stabilise d traku površinskog sloja. Bitan uticaj ima i elektronsko okruženje atoma i u literaturi se ova pojava zove ligand efekat<sup>166</sup>.

Veličina koju možemo meriti a koja je vrlo bitna za karakterizaciju stanja površine je izlazni rad  $W$  i on se lako računa u okviru DFT-a<sup>167</sup>. Naročito je bitna veza između izlaznog rada legura i njihovog sastava pogotovu što se kao ometajući faktor pojavljuje segregacija u legurama nakon pripreme legure za merenje.

U elektrokatalizi, prilikom tumačenja elektrokatalitičkog ponašanja katalizatora vrlo je bitno odrediti interakciju atomskih i molekulskih vrsta učesnika reakcije na ispitivanim površinama. Na Pt (111) površini postoje dva trostruko koordinisana adsorbciona mesta (fcc i hcp), jedno dvostruko koordinisano adsorbciono mesto (most) i i jedno jednostruko koordinisano (top). Obično se ispituju preferencijalna adsorbciona mesta na površini katalizatora, tj. izračunavaju se energije adsorbcije na svim mogućim adsorbcionim mestima pa se kao preferencijalno uzima ono sa najnegativnijom energijom adsorbcije<sup>167</sup>. Za Pt(111) površinu nađeno je da se većina atomskih adsorbata veže za fcc mesto<sup>168</sup>. U slučaju molekulskih adsorbata, pogotovu onih koji sadrže C, O, N, H situacija se usložnjava i vezivanje se dešava kako na trostruko koordinisanim (fcc) mestima tako i na jednostruko kordinisanim (top) mestima<sup>168</sup>. Iako je DFT analiza adsorbcije atomskih ili molekulskih adsorbata na čistim površinama danas rutinska, kod legura je situacija komplikovanija jer se zbog segregacije menja sastav površinskog sloja. Na legiranim površinama se postavlja pitanje kako se adsorbcija molekula i atoma tj njihova energija adsorbcije menja sa promenom elektronske strukture površine. Konačni cilj kome se teži je *in silico* (primenom kompjuterskih simulacija) modeliranje elektrokatalizatora. Za sada je ovakav način modeliranja daleko od realnih mogućnosti ali postoji određeni broj studija na ograničenim sistemima koji je pokazao dobre rezultate.

U ovom radu DFT kalkulacije su korišćene kako bi se objasnile razlike u aktivnostima različito elektrohemijski tretiranih površina PtSn/C katalizatora na molekularnom nivou tj. uočio elektronski i bifunkcionalni efekat kalaja u katalizatorima.

## **2.3. Eksperimentalne procedure**

### **2.3.1. Elektrode**

U toku elektrohemijskih eksperimenata korišćen je staklasti ugljenik proizvođača Sigridur, Sigri Electrographite GmbH, Nemačka. Pre svakog eksperimenta površina staklastog ugljenika je osvežena mehaničkim poliranjem na brusnim papirima sa opadajućom hrapavošću, a nakon toga suspenzijom  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sa veličinom zrna od 1, 0,3 i 0,5  $\mu\text{m}$ . Ostaci abrazivnih sredstava su uklanjani ispiranjem vodom visoke čistoće (Milipure 18  $\text{M}\Omega$ ) u ultrazvučnom kupatilu.

Tako poliran staklasti ugljenik je pre svakog elektrohemijskog eksperimenta proveravan cikliziranjem u osnovnom elektrolitu u oblasti potencijala od -0.4 do 1.2 V (odnosno -1.2 do 0.4 V) prema zasićenoj kalomelovoj elektrodi.

### **2.3.2. Katalizatori - sinteza Pt/C, PtSn/C, Pt<sub>3</sub>Sn/C, PtRh/C i PtRhSn/C katalizatora**

U proceduri za sintezu Pt/C, PtSn/C, Pt<sub>3</sub>Sn/C, PtRh/C i PtRhSn/C katalizatora je korišćen modifikovani poliol postupak sa mikrotalasnim zagrevanjem. Za dobijanje Pt/C katalizatora u čaši od 100 ml, pomešan je rastvor 0.5 ml 0.05 M  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  rastvora (Sigma Aldrich) sa 25 ml etilen glikola (Merck) dok je za dobijanje ostalih katalizatora još dodato: 0.5 ml 0.017 M  $\text{SnCl}_2$  za Pt<sub>3</sub>Sn/C, 0.5 ml 0.05 M  $\text{SnCl}_2$  za PtSn/C, 0.5 ml 0.1 M  $\text{SnCl}_2$  i 0.5 ml 0.05 M  $\text{RhCl}_3$  za PtRhSn/C i 0.5 ml 0.05 M  $\text{RhCl}_3$  za PtRh/C katalizator. Rastvori su mešani nekoliko minuta na magnetnoj mešalici (odnos etilen glikola i vode je 20:1). Zatim je u čašu dodato 1-1.5 ml 0.8 M NaOH rastvora, kap po kap uz neprestano mešanje da bi se podesio pH rastvora na 12 (odnos hidroksida i metala je 8:1). Čaša sa rastvorom je zatim premeštena u centar mikrotalasne pećnice (mikrotalasna pećnica za domaću upotrebu) i rastvor je zagrevan 60 s za Pt/C i 90 s za PtSn/C, Pt<sub>3</sub>Sn/C, PtRh/C i PtRhSn/C katalizatore na 700 W. Nakon mikrotalasnog zagrevanja, rastvor je mešan sa 20 ml vodene suspenzije ugljenika (Vulcan XC-72 Carbon: 20 mg za Pt/C, 31.4 mg za PtSn/C, 23.5 za Pt<sub>3</sub>Sn/C, 29.8 mg za PtRh/C i 53.5 mg za PtRhSn/C na 20 ml vode) i 150 ml 2 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  rastvora. Dalje mešanje je trajalo 3 h na magnetnoj mešalici. Nakon mešanja suspenzija je filtrirana na membranskom filteru promera i čvrsti ostatak je ispiran sa 18  $\text{M}\Omega$  destilovanom vodom (Milipure) do neutralne pH vrednosti. Čvrsti ostatak je zatim sušen 3 h na 160 °C u atmosferi azota. Cilj je bio da se napravi platinski katalizator sa 20 težinskih % metala. Nakon

sušenja odmereno je 2 mg katalizatora i suspenzovano u 1 ml H<sub>2</sub>O i 50 µl 5 % vodenog rastvora Nafion-a u ultrazvučnom kupatilu u toku 60 minuta.

### **2.3.3. Modifikovanje površine Pt/C i PtSn/C katalizatora**

Površina Pt/C i PtSn/C katalizatora modifikovana je sledećim postupcima:

- Cikliziranjem do potencijala od 0.4 V prema ZKE u 0.1 M HClO<sub>4</sub> (dvijni sloj tretirana površina).
- Cikliziranjem do potencijala od 1.0 V prema ZKE u 0.1 M HClO<sub>4</sub> (oksidno tretirana površina).
- Cikliziranjem do potencijala od 1.0 V prema ZKE u 0.1 M HClO<sub>4</sub> rastvoru koji je prethodno zasićen sa CO (CO tretirana površina)
- Na CO tretiranu površinu ireverzibilno je adsorbovan kalaj (kalajem modifikovana površina).

Kalajem modifikovani Pt/C i PtSn/C katalizatori su dobijeni cikliziranjem u oblasti potencijala od -0.25 do +1.0 V prema ZKE u 0.1 M HClO<sub>4</sub> rastvoru zasićenim sa CO. Nakon cikliziranja ovi katalizatori su modifikovani uranjanjem u  $1 \times 10^{-5}$  M Sn(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> + 0.1 M HClO<sub>4</sub> na potencijalu otvorenog kola u toku 120 s. Nakon modifikacije, katalizatori su isprani Milipure 18 MΩ vodom i prebačeni u ćeliju sa 0.1 M HClO<sub>4</sub>. Farkcija ostrva koji su pokriveni kalajem je dobijena izračunavanjem smanjenja naelektrisanja za desorbciju vodonika, uzimanjem da je potrebna količina naelektrisanja za adsorbciju monosloja vodonika 210 µC / cm<sup>2</sup>.

### **2.3.4. Suspenzije katalizatora za elektrohemijsko ispitivanje**

Radne elektrode u elektrohemijskim ispitivanjima bile su tanki slojevi Nafionom impregnisanih Pt/C, PtSn/C, Pt<sub>3</sub>Sn/C, PtRh/C i PtRhSn/C katalizatora na staklastom ugljeniku, sa količinom od 20 µg/cm<sup>2</sup> katalizatora (računato na metal). Tanak sloj katalizatora je dobijen nanošenjem 10 µl suspenzije na površinu staklastog ugljenika od 0,196 cm<sup>2</sup> i sušenjem 90 min na vazduhu.

## 2.4. Karakterizacija sintetizovanih katalizatora

Karakterizacija sintetizovanih katalizatora je urađena korišćenjem STM, XRD, EDAX, TG, TEM tehnikama kao i različitim elektrohemijskim metodama.

Morfologija i veličina čestica sintetizovanih katalizatora pre nanošenja na ugljenu podlogu je okarakterisana skenirajućom tunelirajućom mikroskopijom (STM), korišćenjem Nanoscope III A (Veeco, USA) mikroskopa. STM slike su dobijene nanošenjem koloidnih rastvora sintetizovanih katalizatora na vruću podlogu pirolitičkog grafita (HOPG greed A, Veeco, USA). Snimanje je rađeno u režimu konstantne visine korišćenjem Pt-Ir tipa ( jačina struje,  $i_t$  od 1 do 2 nA, napon  $V_b = -300$  mV). Sva snimanja su urađena na vazduhu i sobnoj temperaturi. Srdnja vrednost veličine čestica kao i distribucija čestica po veličini je dobijena na osnovu nekoliko nasumice odabranih površina STM slika koje su sadržavale oko 100 čestica.

Struktura, fazni sastav i veličina čestica sintetizovanih praškastih katalizatora na ugljenu nosaču dobijena je korišćenjem APD2000 X-ray diffractometer in Bragg-Brentano geometry opremljen sa  $\text{CuK}\alpha$  izvorom koji radi na talasnoj dužini od  $\lambda = 1.5418$  Å. XRD spektri su određivani u  $2\theta$  opsegu od  $15-85^\circ$  i skokom skeniranja od  $0.02^\circ$  na 2.5 s. Za dobijanje podataka o faznom sastavu i veličini kristalne rešetke, korišćen je program Powder Cell.

Takođe, XRD merenja su ponovljena i na X-Pert powder diffractometer (PANalytical, Netherlands) uređaju koji je opremljen sa  $\text{CuK}\alpha$  izvorom koji radi u Bragg-Brentano geometriji na 40 kV i 30 mA. XRD spektri su određivani sa skokom skeniranja od  $0.05^\circ$  ( $2\theta$ ) u vremenu od 30 s po koraku. Za dobijanje podataka o faznom sastavu i veličini kristalne rešetke, korišćen je TOPAS V3 program koji za obradu dobijenih podataka koristi Rietveld analizu.

Mikrostrukturalna ispitivanja su dobijena korišćenjem EDAX spektroskopije. Korišćen je XL 30 ESEM-FEG (environmental scanning microscope with field emission gun, FEI, Netherlands), opremljen sa EDAX X-ray spektrometrom. Uzorci su ispitivani korišćenjem 5, 10 i 20 kV napona i pri uvećanjim od 20000 i 10000 puta respektivno.

Termogravimetrijska merenja (TGA) kao i diferencijalna termijska analiza (DTA) su istovremeno rađene u oblasti temperature od 30 do  $800^\circ\text{C}$  na SDT Q600 TGA/DSC instrumentu

( TA Instruments). Brzina zagrevanja je bila 20 °C po minuti a masa uzorka je bila manja od 10 mg. Uzorci su zagrevani u peći sa protokom vazduha od 100 cm<sup>3</sup> po minuti.

TEM analiza sintetizovanih katalizatora nanosenih na ugljeničnu podlogu je urađena na Philips CM12TEM mikroskopu (The Netherlands) koji radi na 100 kV. Uzorci su pripremljeni ultrazvučnom disperzijom praha katalizatora u etanolu i nanošenjem kapi tako dobijene suspenzije na karbonom obloženu bakarnu mrežicu. Raspodela veličine čestica katalizatora sa brojem čestica dobijena je analizom 450 čestica sa nekoliko različitih oblasti uzorka svakog katalizatora.

Elektrohemijska karakterizacija kao i ispitivanje elektrokatalitičkih osobina sintetizovanih katalizatora je urađena potenciodinamičkim, kvazipotenciostatskim i hronoamperometrijskim merenjima, korišćenjem AUTOLAB potentiostat/galvanosta (ECO Chemie, The Netherlands) u trielektrodnoj elektrohemijskoj ćeliji. Sva elektrohemijaska merenja su urađena na sobnoj temperaturi a pre svakog eksperimenta rastvoreni kiseonik iz rastvora je uklanjan zasićenjem radnog rastvora azotom. Kao referentna elektroda je korišćena premošćena zasićena kalomelova elektroda (ZKE), dok je kao pomoćna elektroda korišćena platinska žica. Elektrohemijaska karakterizacija sintetizovanih katalizatora je urađena u 0.1 M HClO<sub>4</sub> i 0.1 M NaOH rastvoru korišćenjem hemikalija p.a. čistoće Merck proizvođača. Rastvori elektrolita su pravljani korišćenjem Millipure 18 MΩ vode.

Elektrokatalitička aktivnost sintetizovanih katalizatora je je ispitivana u 0.1 M HClO<sub>4</sub> + 0.5 M C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH kao i 0.1 M HClO<sub>4</sub> + 0.1 M HCOOH rasvorima. Etanol i mravlja kiselina su dodavani u elektrolit držanjem elektrodnog potencijala na - 0.2 V i -0.25 V respektivno. Potencijal je zatim cikliziran do + 0.8 V i brzini promene potencijala od 20 mV/s za etanol i 50 mV/s za mravlju kiselinu.

Ispitivanje tolerancije sintetizovanih katalizatora na otrove u reakciji oksidacije etanola i mravlje kiseline je vršeno hronoamperometrijskim merenjima tj. merenjem zavisnosti gustine struje od vremena. Sveže pripremljene elektode su uranjane u rastvor 0.1 M HClO<sub>4</sub> koji je sadržavao etanol ili mravlju kiselinu na potencijalu od -0.2 V u toku 30 minuta.

Komercijalno dostupani Pt/C katalizator (Tanaka) sa nominalnom vrednošću količine platine od 20 težinskih % je korišćen kao reper elektrohemijske aktivnosti i stabilnosti.

Realna površina sintetizovanih katalizatora je dobijena oksidacijom adsorbovanog CO (CO stripping voltimetrije) na netretiranim (bez predhodnog elektrohemijskog ispitivanje u kiselini) elektrodama. U ovim merenjima čist CO je uveden u rastvor elektrolita tokom 30 minuta pri čemu je elektrodni potencijal držan na -0.2 V prema zasićenoj kalomelovoj elektrdi. Zatim je u elektrolit uveden azot u toku 30 minuta u cilju eliminacije rastvorenog CO u elektrolitu. Nakon toga je adsorbovani CO oksidovan pri brzini skeniranja od 50 mV/s. Dva ciklusa promene potencijala su zabeležena kako bi se u potpunosti izvršila oksidacija CO. Realna površina je dobijena izračunavanjem količine naelektrisanja iz stripping voltamograma uzimajući da je za oksidaciju CO monosloja potrebno  $420 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Uzimajući da je ovako izračunata površina jednaka površini katalizatora u toku reakcije oksidacije etanola i mravlje kiseline, elektrokatalitička aktivnost katalizatora izražena je u obliku specifične aktivnosti (izmerenom jačinom struje po jedinici površine).

Kompjuterske simulacije primenom Teorije Funkcionala Gustine rađene su korišćenjem Dacapo softverskog programa integrisanim sa Atomic Simulation Environment. Energija razmene i potencijal su opisani pomoću RPBE (Revised Perdew-Burke-Ernzerhof gradient potencijala). U svim proračunima visok stepen pokrivenosti CO na površini je modelovan pomoću (2x2)-3CO strukture. Za Pt(211) proračune na površini korišćena je 3x2 jedinična ćelija sa devet slojeva atoma dok je za Pt(111) i Pt(100) površine korišćena 2x2 jedinična ćelija sa tri sloja. Atomska jezgra i njihova interakcija sa valentnim elektronima su opisana pomoću ultraglatkih pseudopotencijala (Vanderbilt ultra-soft pseudo potentials). Površina Brillouin zone (4x4) jedinične ćelije je merena Monkhorst-Pack mrežom.

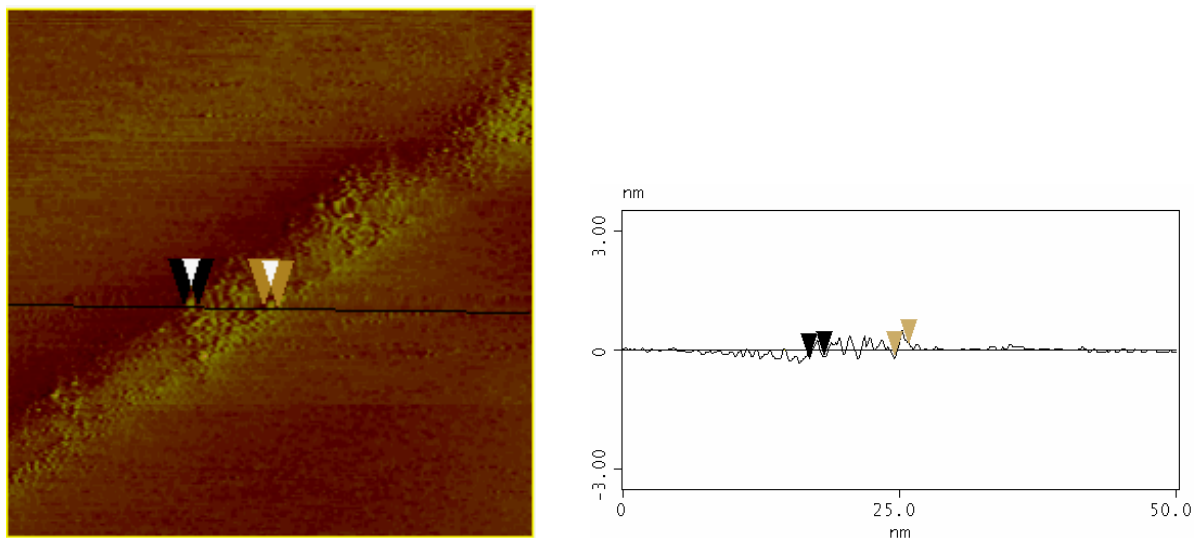
### 3. Rezultati i diskusija

#### 3.1. Karakterizacija katalizatora STM, EDX, TGA, TEM i XRD tehnikama

##### 3.1.1. STM karakterizacija katalizatora

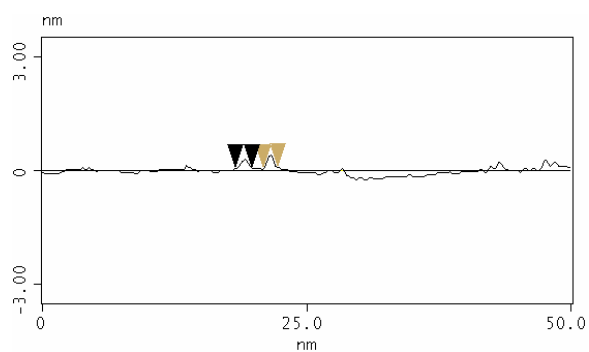
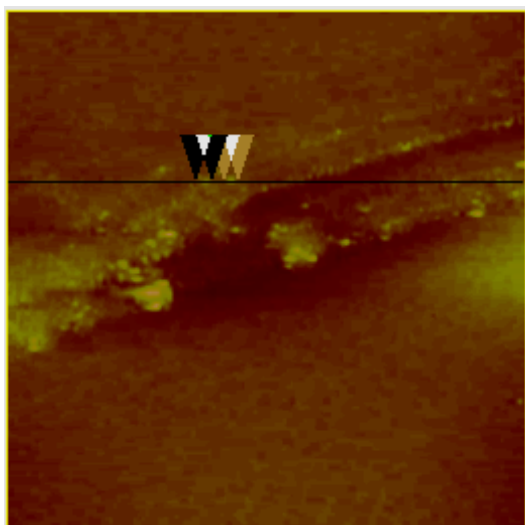
Veličina čestica i morfologija površine sintetizovanih katalizatora pre nanošenja na ugljeničnu podlogu okarakterisana je STM tehnikom. Na slikama 11 - 15 prikazane su STM slike (pogled odozgo) Pt, PtSn, Pt<sub>3</sub>Sn, PtRh i PtRhSn katalizatora (levo) kao i visinski preseki uočenih čestica (desno). Visinski preseki pružaju podatak o profilu površine tj. horizontalnom i vertikalnom rastojanju markerom odabrane površine sa slika 11-15. Dobijaju se povlačenjem referentne linije duž koje se uočavaju (u slučaju gore navedenih katalizatora) čestice katalizatora. Uz pomoć pokretnih markera izdvojene su pojedinačne čestice za koje se dobijaju podaci o njihovom prečniku i visini.

Kao što se može videti sa STM slika svi katalizatori imaju uniformnu raspodelu čestica po veličini. Većina čestica kod svih analiziranih katalizatora je sfernog oblika. Raspodela čestica po veličini je dobijena na osnovu urađenih visinskih profila za 100 čestica sa nekoliko nasumice odabranih površina svakog katalizatora.

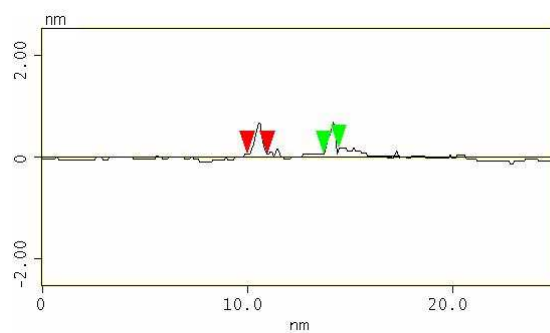
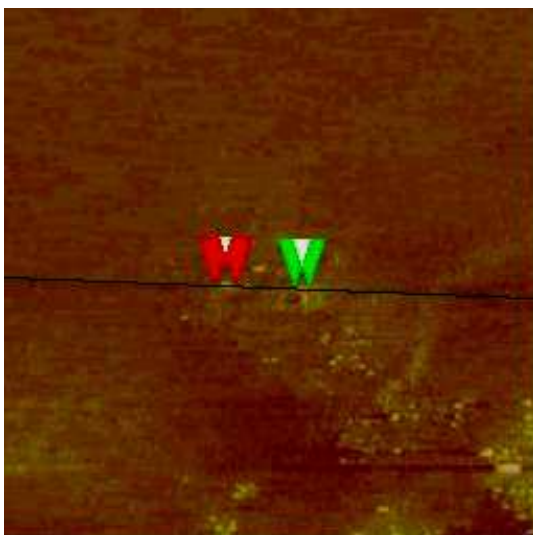


Slika 11. STM slika i visinski profil za Pt katalizator ( 50 x 50 x 4 nm )

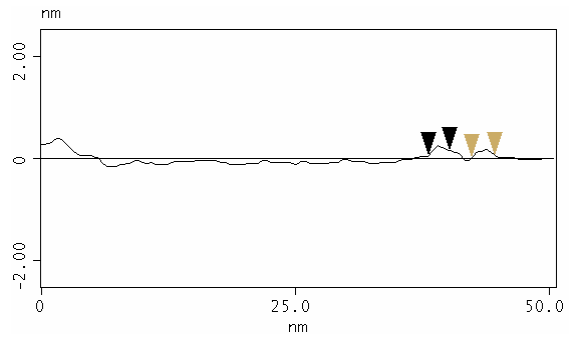
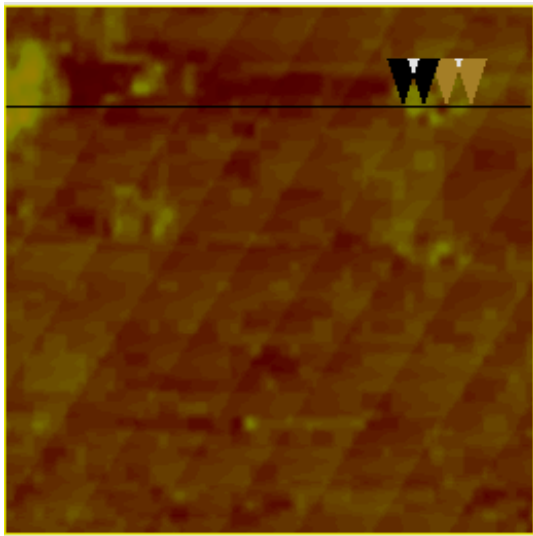




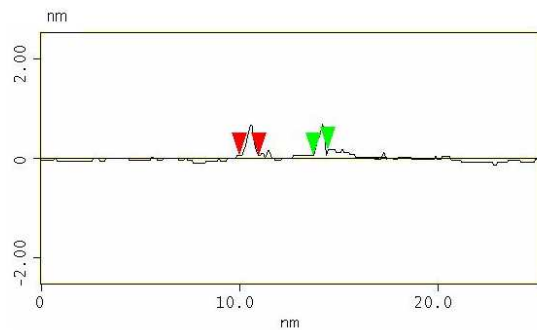
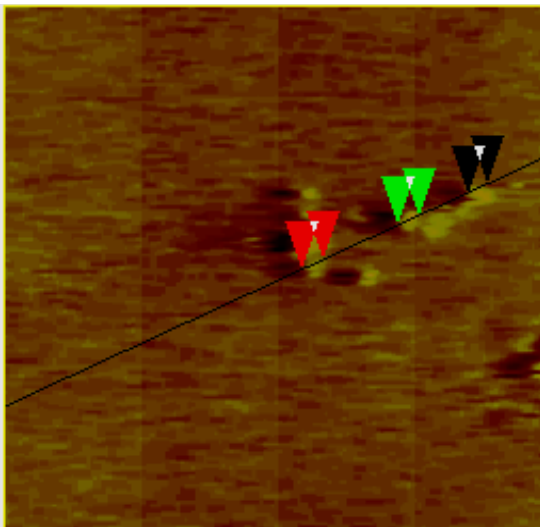
Slika 12. STM slika i visinski profil za PtSn katalizator ( 50 x 50 x 4 nm )



Slika 13. STM slika i visinski profil za Pt<sub>3</sub>Sn katalizator ( 30 x 30 x 5 nm )

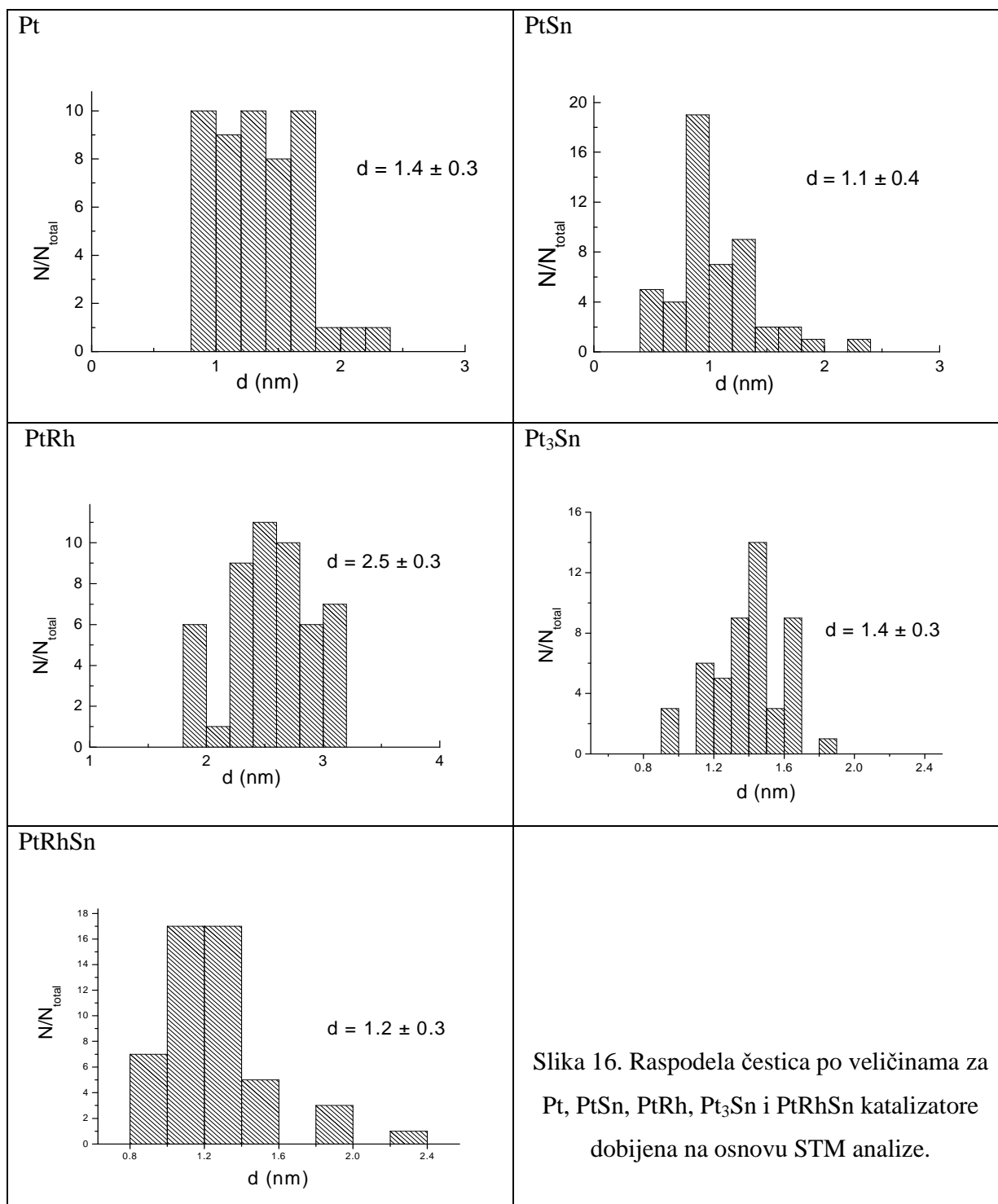


Slika 14. STM slika i visinski profil za PtRh katalizator ( 50 x 50 x 5 nm )



Slika 15. STM slika i visinski profil za PtRhSn katalizator ( 30 x 30 x 5 nm )

Na slici 16 data je raspodela čestica po veličini dobijena iz STM slika (slike 11-15). Prikazani dijagrami pokazuju odnos broja čestica prema ukupnom broju izračunatih čestica u zavisnosti od njihove veličine.



Kao što se iz slike 16 može videti svi katalizatori imaju homogenu raspodelu čestica po veličini. Prosečne vrednosti veličine čestica dobijene na osnovu slike 16 prikazane su u tabeli 3.

Tabela 3. Veličina čestice sintetizovanih katalizatora dobijena STM analizom

<b>Katalizator</b>	<b>Veličina čestice (nm) određena STM-om</b>
Pt/C	$1.4 \pm 0.3$
PtSn/C	$1.1 \pm 0.4$
Pt <sub>3</sub> Sn/C	$1.4 \pm 0.3$
PtRh/C	$2.5 \pm 0.3$
PtRhSn/C	$1.2 \pm 0.3$

Kao što se može videti iz tabele 3. Pt, Pt<sub>3</sub>Sn, PtSn i PtRhSn katalizatori imaju homogenu raspodelu čestica po veličini (od  $1.1 \pm 0.4$  nm do  $1.4 \pm 0.3$  nm) dok PtRh/C katalizator ima nešto veću veličinu čestica od  $2.5 \pm 0.3$  nm.

Na osnovu STM analize može se zaključiti da je odabrani postupak sinteze dao katalizatore sa veličinom zrna ispod 2 nm i homogenom raspodelom čestica po veličini<sup>169,170,171</sup>.

Ovako dobra morfologija katalizatora upravo se može pripisati prednostima mikrotalasnog modifikovanog polirol postupka. Soli metala i hidroksid međusobno reaguju dajući u prisustvu etilen glikola metal-hidroksid koloidne čestice. Pod uticajem mikrotalasnog zračenja i etilen glikola dolazi do redukcije metala do metalnih nanočestica. U ovom postupku odabran je optimalan odnos metala prema hidroksidu (optimalna pH vrednost) pa su dobijene nanočestice dobre stabilnosti i malog afiniteta ka aglomeraciji<sup>140</sup>.

Pored toga što je u ovom postupku sinteze etilen glikol delovao kao redukciono sredstvo on je imao i ulogu stabilizatora jer su se zbog njegove dobre adsorbivnosti nanočestice dobro u njemu dispergovale pa je i njihov afinitet ka aglomeraciji bio mali. Velika viskoznost etilen glikola sprečava aglomeraciju nanočestica i zbog toga sadržaj vode prilikom sinteze mora da bude dobro izbalansiran. Etilen glikol takođe ima visok permanentni dipol pa je jako pogodan za mikrotalasno zagrevanje zato što se pod uticajem mikrotalasnog zračenja brzo zagreva i brzo postiže reakcionu temperaturu<sup>172</sup>. S obzirom na činjenicu da je brzo postizanje reakcione

temperature veoma bitno za dobijanje malih čestica sa uniformom raspodelom po veličini, može se zaključiti da je uticaj etilen glikola na uspešnost sinteze veoma veliki<sup>173</sup>.

Odabirom mikrotalasnog zagrevanja u postupku sinteze postignuto je brzo i uniformno zagrevanje pa je samim tim smanjena potreba za visokom reakcionom temperaturom (kako bi se uspešno redukovao metal) i takođe smanjeni su nepoželjni temperaturski i koncentracioni gradijenti tokom sinteze<sup>174-177</sup>. Dobijeni rezultati su u saglasnosti sa literaturnim podacima<sup>176</sup> koji ističu da mikrotalasno zračenje favorizuje reakcioni put u toku sinteze sa najnižom aktivacionom barijerom.

### 3.1.2. EDX i TGA karakterizacija katalizatora

U tabeli 4 dati su podaci dobijeni EDX i TGA analizom sintetizovanih katalizatora kao i njihove nominalne (željene) vrednosti .

Tabela 4. Podaci za EDX i TGA analizu Pt/C, PtSn/C, Pt<sub>3</sub>Sn/C, PtRh/C i PtRhSn/C katalizatore

<b>Katalizator</b>	Sadržaj metala nakon TGA analize (maseni %)	Sastav katalizatora	
		Nominalni (atomski %)	EDX (atomski %)
Pt/C	20		
PtSn/C	18	50 : 50	53 : 47
Pt <sub>3</sub> Sn/C	19	75 : 25	81 : 19
PtRh/C	16	50 : 50	60 : 40
PtRhSn/C	11	25 : 25 : 50	46 : 32 : 22

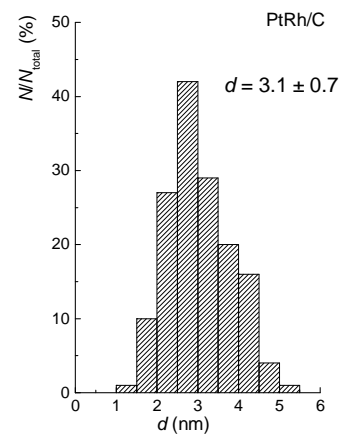
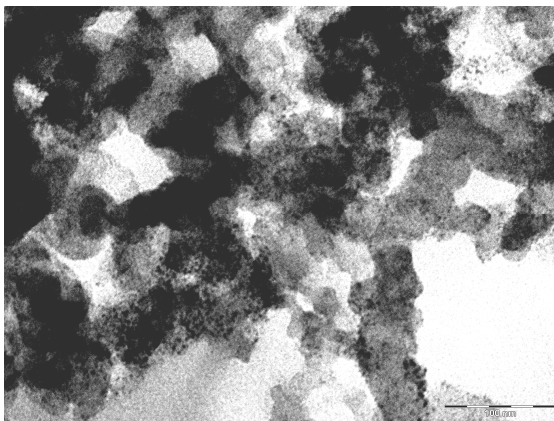
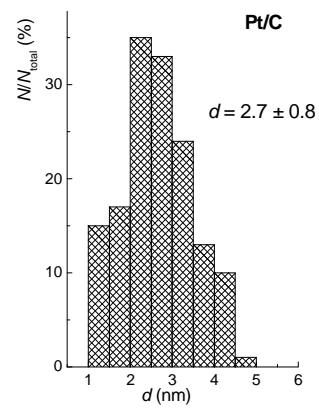
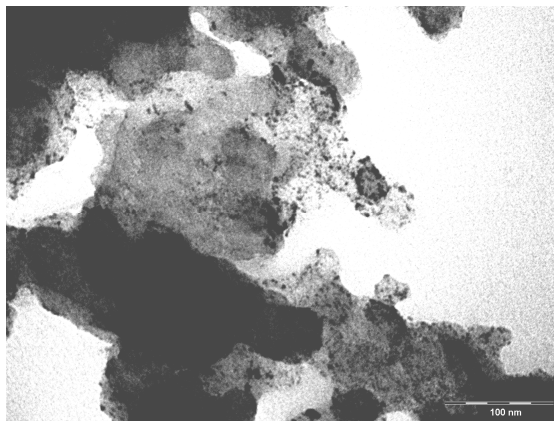
Iz tabele 4 se može videti da nakon TGA analize za Pt/C, PtSn/C, Pt<sub>3</sub>Sn/C, PtRh/C katalizatore količina metala (izražena u masenim %) pokazuje dobro slaganje u polaznoj tj. željenoj količini metala u sintetizovani katalizatorima. Naime, cilj je bio da se naprave katalizatori koji će imati 20 masenih procenata metala u ukupnoj količini katalizatora (ostatak je ugljenik). Za Pt/C katalizator to slaganje je potpuno dok su kod ostalih katalizatora odstupanja od željene količine jako mala ( umesto 20 % dobijeno je za PtSn/C -18%, Pt<sub>3</sub>Sn/C -19% i PtRh/C – 16%). Mali gubici u količini metala se verovatno dešavaju u toku postupka sinteze (gubitkom nakon filtriranja zbog male veličine čestica, rastvaranjem metala u kiselini tokom sinteze itd). TGA analiza za PtRhSn/C katalizator pokazala je prisustvo samo 11 masenih procenata metala u katalizatoru, što ukazuje na gubitak metala Rh i Sn u toku ili nakon postupka sinteze. Gubitak rodijuma se može objasniti time što Rh kao prelazni metal ima svojstvo da se rastvara u kiseloj sredini. Moguće je da je u postupku nanošenja sintetizovanog katalizatora na podlogu od ugljenika razvijene površine koja podrazumeva i prisustvo kiseline došlo do gubitka rodijuma.

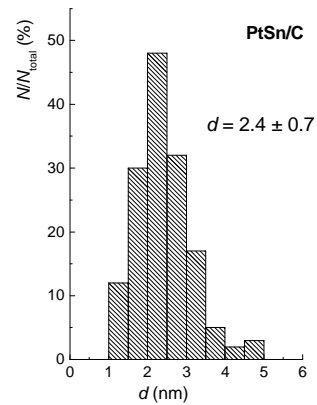
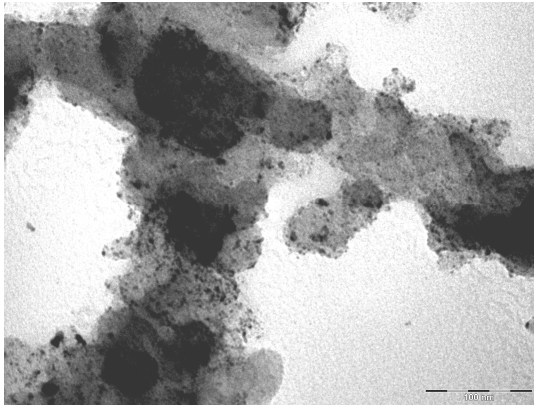
EDX analiza je pokazala da se dobijeni odnos metala (izražen u atomskim procentima) u sintetizovanim katalizatorima takođe dobro slaže sa polaznim proračunom tj. željenim vrednostima. Odstupanja od željenih vrednosti su mala za PtSn/C, Pt<sub>3</sub>Sn/C i PtRh/C katalizatore dok je kod PtRhSn/C katalizatora kao i u slučaju TGA analize to odstupanje veće.

Na osnovu prikazanih rezultata TGA i EDX analize kao i njihovog međusobnog upoređivanja može se zaključiti da sintetizovani katalizatori imaju zadovoljavajući sadržaj i atomski odnos metala.

### 3.1.3. TEM karakterizacija katalizatora

Za Pt/C, PtRh/C i PtSn/C katalizatore urađena je TEM analiza. Na slici 17. su prikazani sintetizovani katalizatori koji su predhodno naneti na ugljeniču podlogu. Prikazani su i njihovi histogrami na kojima je data distribucija veličine čestice u odnosu na njihov broj.





Slika 17. TEM analiza i distribucija čestica po veličini za Pt/C, PtRh/C i PtSn/C katalizatore

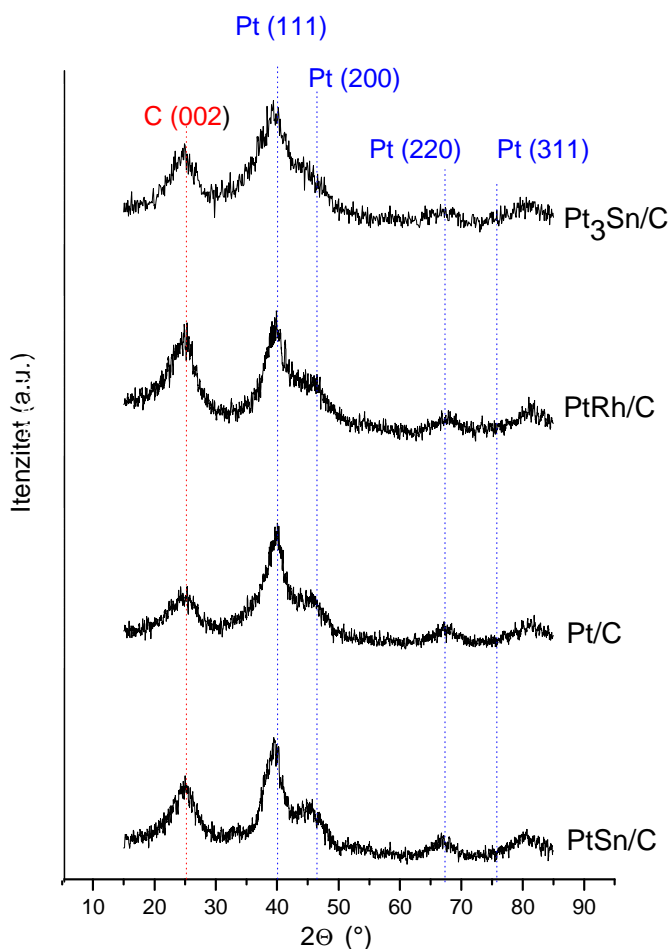
Sa TEM slika sintetizovanih katalizatora vidimo da je distribucija metalnih nanočestica na ugljenu podlogu uniformna. Iz histograma koji pokazuju distribuciju čestica po veličini u odnosu na njihov broj se vidi da Pt/C, PtRh/C i PtSn/C katalizatori imaju prosečnu veličinu čestice od oko  $2.7 \pm 0.8$  nm,  $3.1 \pm 0.7$  i  $2.4 \pm 0.7$  nm date redom. Ova vrednost se razlikuju od vrednosti dobijene na osnovu STM analize. Razlog ove razlike u veličini čestice je najverovatnije zbog toga što je u STM analiza urađena pre nanošenja čestica katalizatora na ugljenu podlogu dok su u TEM analizi za snimanje korišćeni katalizatori na ugljenu podlozi gde postoji mogućnost da usled termičkog delovanja na katalizatore u toku postupka sinteze dođe do sinterovanja čestica katalizatora.



### 3.1.4. XRD karakterizacija katalizatora

XRD dijagrami za sintetizovane Pt/C, PtSn/C, Pt<sub>3</sub>Sn/C, PtRh/C i PtRhSn/C katalizatore su prikazani na slikama 18 i 19 .

Na slici 18 prikazani su XRD dijagrami Pt/C, PtSn/C, Pt<sub>3</sub>Sn/C i PtRh/C katalizatora sa naznačenim kristalnim fazama.

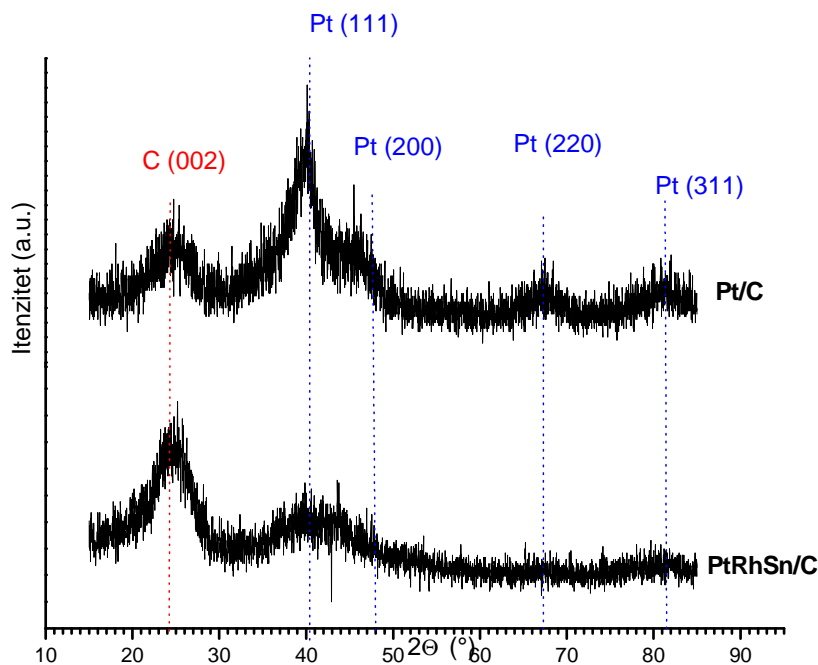


Slika18. XRD dijagrami za Pt/C, PtSn/C, Pt<sub>3</sub>Sn/C i PtRh/C katalizatore.

Sa dijagrama na slici 18 mogu se uočiti dve faze. Jednu fazu čine pikovi karakteristični za fcc (fazno centriranu kubnu rešetku) kristalnu strukturu platine. To su pikovi: (111) na oko 40°, (200) na oko 46°, (220) na oko 67.5° i (311) na oko 81.5° i oni su na slici označeni plavom vertikalnom linijom. Difrakcioni pik (002) na 25° potiče od podloge tj. heksagonalne strukture

Vulkana XC-72 R (ugljična faza) i on je na slici prikazan vertikalnom crvenom linijom. Sa XRD dijagrama na slici 18 se mogu uočiti blagi pomeraji karakterističnih difrakcionih pikova PtSn/C i Pt<sub>3</sub>Sn/C i PtRh/C katalizatora u odnosu na Pt/C katalizator. Blagi pomeraj difrakcionih pikova PtSn/C i Pt<sub>3</sub>Sn/C katalizatora ka manjim 2θ vrednostima u odnosu na difrakcione pikove Pt/C katalizatora ukazuje na ugrađivanje Sn atoma u kristalnu rešetku platine tj. legiranje. Zbog nešto većeg atomskog radijusa atoma kalaja (0.14 nm) od atomskog radijusa atoma platine (0.139 nm), dolazi do promene u kristalnoj strukturi rešetke platine tj. njenog širenja. Pikovi za okside platine i kalaja nisu uočeni, ali oksidi platine i kalaja ipak mogu biti prisutni u maloj količini ili amorfnom obliku. Veoma blagi pomeraj difrakcionog pika za PtRh/C katalizator u odnosu na Pt/C katalizator ka većim 2θ vrednostima takođe ukazuje na promenu kristalne rešetke platine zbog ugrađivanja nešto manjeg atoma rodijuma (0,134 nm). Pik za oksid rodijuma nije uočen, ali oksid rodijuma ipak može biti prisutan u maloj količini ili amorfnom obliku.

Upravo ovi blagi pomeraji difrakcionih pikova PtSn/C, Pt<sub>3</sub>Sn/C kao i PtRh/C katalizatora u odnosu na difrakcione pikove Pt/C katalizatora, ukazuju na formiranje legure između platine i dodatih metala, ali u maloj meri. Na slici 19. Prikazani su XRD dijagrami Pt/C i PtRhSn/C katalizatora sa naznačenim kristalnim fazama.



Slika 19. XRD dijagrami za Pt/C i PtRhSn/C katalizatore

Kao što se sa slike 19 može videti, XRD dijagram za PtRhSn/C katalizator nije dobro definisan i difrakcioni pikovi za Pt, Rh, i Sn u katalizatoru ne mogu biti međusobno jasno izdvojeni što ukazuje na veoma malu količinu metala i veoma malu kristaličnost katalizatora. Pošto je i TGA analiza pokazala prisustvo od samo 11 masenih % metala u katalizatoru a takođe i STM analiza pokazala veoma malu veličinu zrna, onda je jasno da je mali udeo metala u katalizatoru kao i mala kristaličnost upravo razlog slabo izraženog difraktograma za PtRhSn/C katalizator.

Iako pikovi za metalni kalaj i rodijum kao i njihove okside nisu detektovani XRD analizom, njihovo prisustvo se ne može isključiti zbog toga što oni mogu biti prisutni u amorfnom obliku ili zbog toga što imaju veoma malu veličinu zrna pa ne mogu biti detektovani korišćenim metodama.

Konstanta rešetke i prosečna veličina kristalita za sve katalizatore izračunata korišćenjem Sherrer-ove formule<sup>178</sup> prikazana je u tabeli 5.

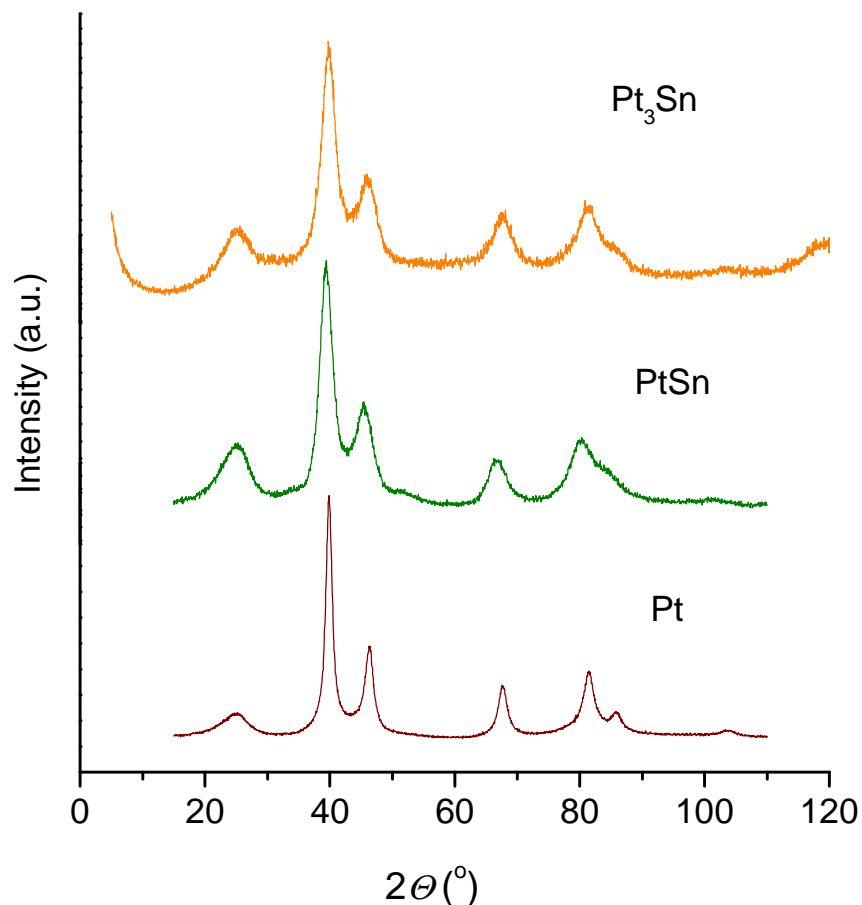
Tabela 5. Veličina čestice i konstanta rešetke sintetizovanih katalizatora dobijena XRD analizom

<b>Katalizator</b>	<b>Veličina čestice (nm) određena XRD-om</b>	<b>Konstanta rešetke a (nm)</b>
Pt/C	2.5	0.3944
PtSn/C	2.6	0.3963
Pt <sub>3</sub> Sn/C	2.0	0.3976
PtRh/C	2.6	0.3934
PtRhSn/C	Male kristaličnosti	Male kristaličnosti

U cilju daljeg, detaljnijeg ispitivanja uticaja prisustva kalaja u platinskom katalizatoru na kinetiku i mehanizam reakcije oksidacije adsorbovanog ugljen monoksida (ili u slučaju etanola i marvlje kiseline kao reakcionog ometajućeg intermedijera) odabrani su sintetizovani Pt/C, PtSn/C i Pt<sub>3</sub>Sn/C katalizatori. Dobro je poznato da se PtSn/C katalizatori u literturnim podacima

moгу naći kao izuzetno dobri katalizatori za pomenutu reakciju. Ovi katalizatori su ponovo analizirani XRD analizom pri čemu su uslovi snimanja u XRD analizi poboljšani tj. u novoj XRD analizi korišćene su male brzine snimanja i za proračun konstante rešetke i faznog sastava korišćena je Ritveld-ova analiza. Ritveldova analiza prilikom evaluacije uzima u obzir veliki broj parametara kako instrumentalne tako i strukturne koji mogu da utiču na širinu i intenzitet pikova. Ovim postupkom se analiziraju sve prisutne refleksije za datu fazu i ako postoji preklapanje te faze sa drugom fazom pod jednim pikom to takođe uzima u obzir. Finalna vrednost veličine kristalita je srednja vrednost dobijena sa svih refleksija.

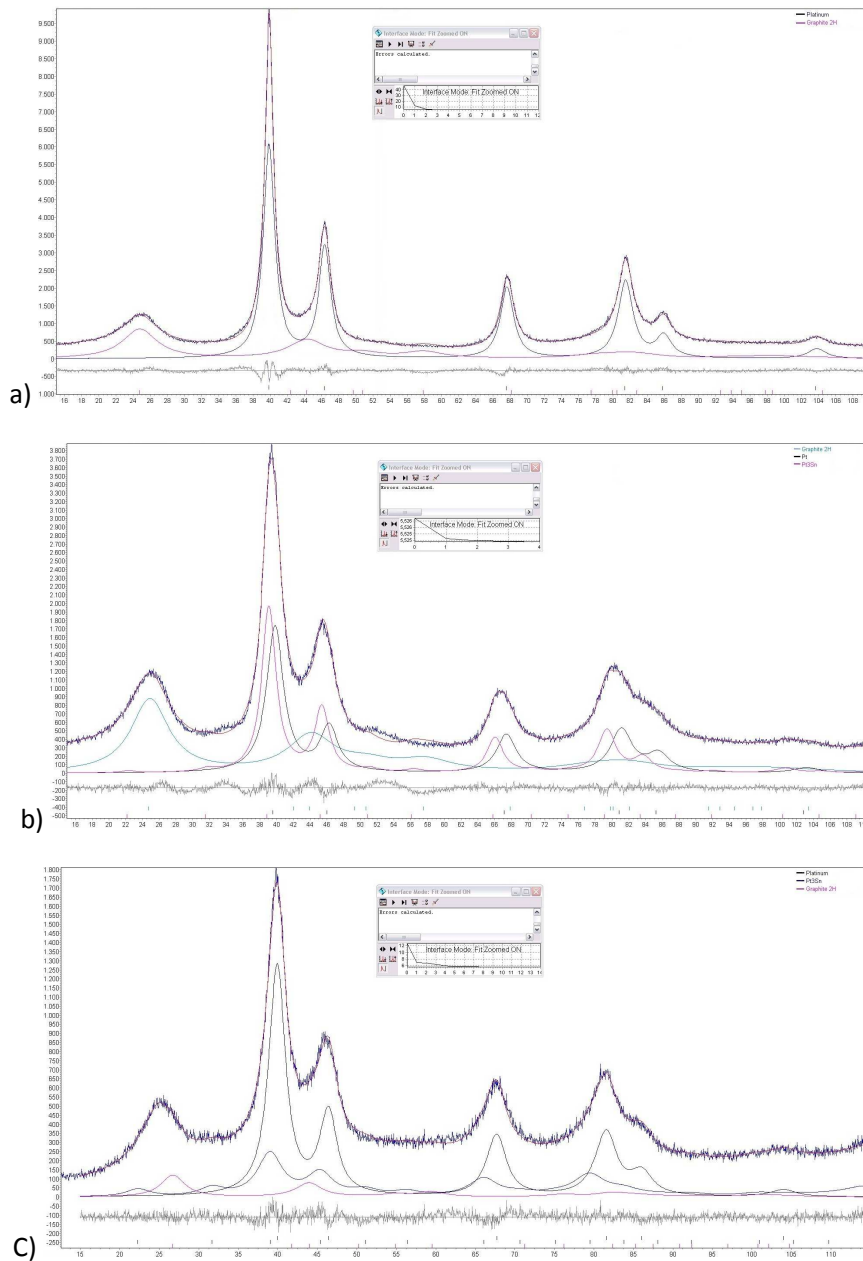
Na slici 20 prikazani su XRD dijagrami za Pt/C, PtSn/C i Pt<sub>3</sub>Sn/C katalizatore dobijeni pri poboljšanim uslovima snimanja (skokom skeniranja od 0.05° (2θ) u vremenu od 30 s po koraku).



Slika 20. XRD dijagrami za Pt/C, PtSn/C i Pt<sub>3</sub>Sn katalizatore

Za dobijanje podataka o faznom sastavu i veličini kristalne rešetke, korišćen je TOPAS V3 program koji za obradu dobijenih podataka koristi Rietveld analizu.

Na slici 22 su prikazani XRD dijagrami sa Rietveldovim utičnjavanjem za Pt/C, PtSn/C i Pt<sub>3</sub>Sn/C katalizatore.



Slika 21. XRD dijagrami sa Rietveldovim utičnjavanjem za a) Pt/C, b) PtSn/C i c) Pt<sub>3</sub>Sn/C katalizatore.

XRD dijagram za Pt/C katalizator pokazuje pikove karakteristične za fcc (fazno centriranu kubnu rešetku) kristalnu strukturu platine. Konstanta rešetke je 0.3921 nm i prosečna veličina čestice oko 3 nm.

XRD dijagram za PtSn/C katalizator pokazuje dve kristalne faze: platinsku (fcc-kubni sistem) i Pt<sub>3</sub>Sn (fcc-kubni sistem). Sastav metalne faze računat Ritveldovim postupkom pokazao je ~85% Pt i ~15% Pt<sub>3</sub>Sn faze. Konstanta rešetke Pt faze je 0.3924 nm a Pt<sub>3</sub>Sn faze je 0.3992 nm u PtSn/C katalizatoru. Izračunata veličina kristalita za ovaj katalizator je ~ 2 nm za Pt i ~3 nm za Pt<sub>3</sub>Sn.

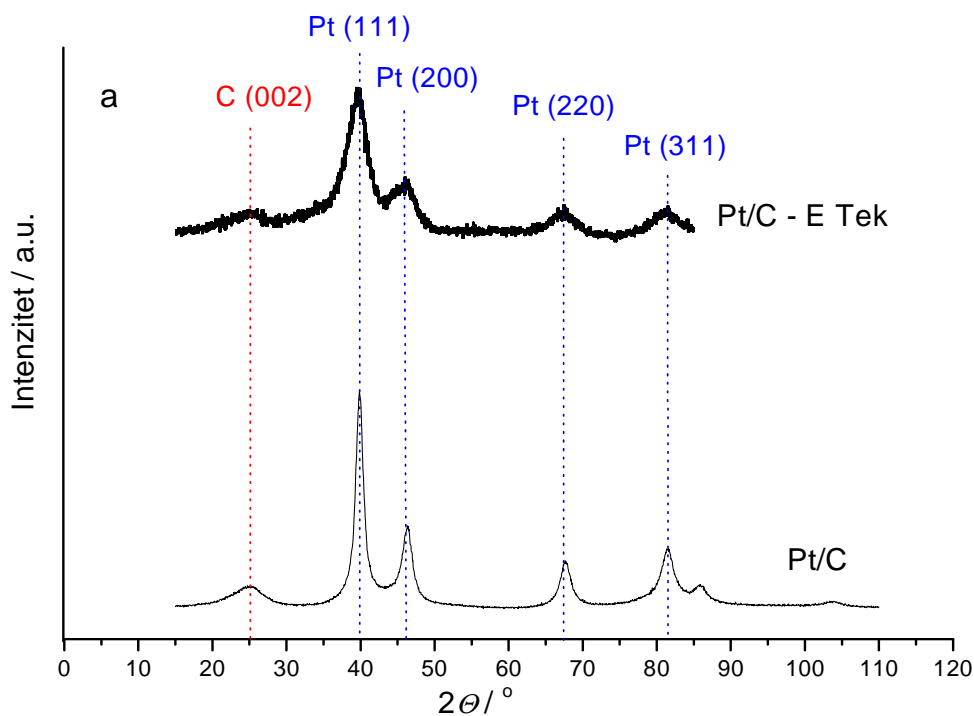
XRD dijagram za Pt<sub>3</sub>Sn/C katalizator takođe pokazuje dve kristalne faze: platinsku (fcc-kubni sistem) i Pt<sub>3</sub>Sn (fcc-kubni sistem). Konstanta rešetke Pt faze je 0.3924 nm a Pt<sub>3</sub>Sn faze je 0.3954 nm u Pt<sub>3</sub>Sn/C katalizatoru. Izračunata veličina kristalita za ovaj katalizator je ~ 3 nm za Pt i ~2 nm za Pt<sub>3</sub>Sn.

Tabela 6. Vrednosti veličina čestice i konstante rešetke sintetizovanih katalizatora dobijena XRD analizom i primenom Ritveldove metode obrade podataka.

Katalizator	Konstanta rešetke a (nm)	Veličina čestice (nm)
Pt/C	0,3921	~3
PtSn/C	Pt faza: 0,3931 Pt <sub>3</sub> Sn faza: 0,3992	Pt faza: ~2 Pt <sub>3</sub> Sn faza: ~3
Pt <sub>3</sub> Sn/C	Pt faza: 0,3924 Pt <sub>3</sub> Sn faza: 0,3954	Pt faza: ~3 Pt <sub>3</sub> Sn faza: ~2

Pikovi za čist Sn ili Sn u obliku oksida kod PtSn/C i Pt<sub>3</sub>Sn/C katalizatora nisu nađeni. Međutim, prisustvo kalaj oksida se ne može isključiti jer je značajan broj nanočestica manjih od 1 nm detektovan kod ovih katalizatora STM tehnikom i one mogu ostati nepromenjene tokom depozicije na podlogu od ugljenika pa ga XRD analiza ne može detektovati.

XRD dijagram sintetizovanog Pt/C je poređen sa XRD dijagramom komercijalnog Pt/C (Tanaka) katalizatora i prikazani na slici 22.



Slika 22. XRD dijagrami za Pt/C i Pt/C Tanaka katalizator

Na osnovu XRD dijagrama (slika 21) i primenjene Ritveldove metode za dobijanje podataka o vrednostima konstante rešetke i veličine čestice, vidimo da sintetizovani Pt/C katalizator, pokazuje bolje karakteristike u odnosu na komercijalni Pt/C Tanaka katalizator. Bolje karakteristike se pre svega ogledaju u manjoj veličini čestice u odnosu na komercijalni Pt/C Tanaka katalizator (tabela 7).

Tabela 7. Vrednosti veličina čestice i konstante rešetke sintetizovanih katalizatora dobijena XRD analizom i primenom Ritveldove metode obrade podataka.

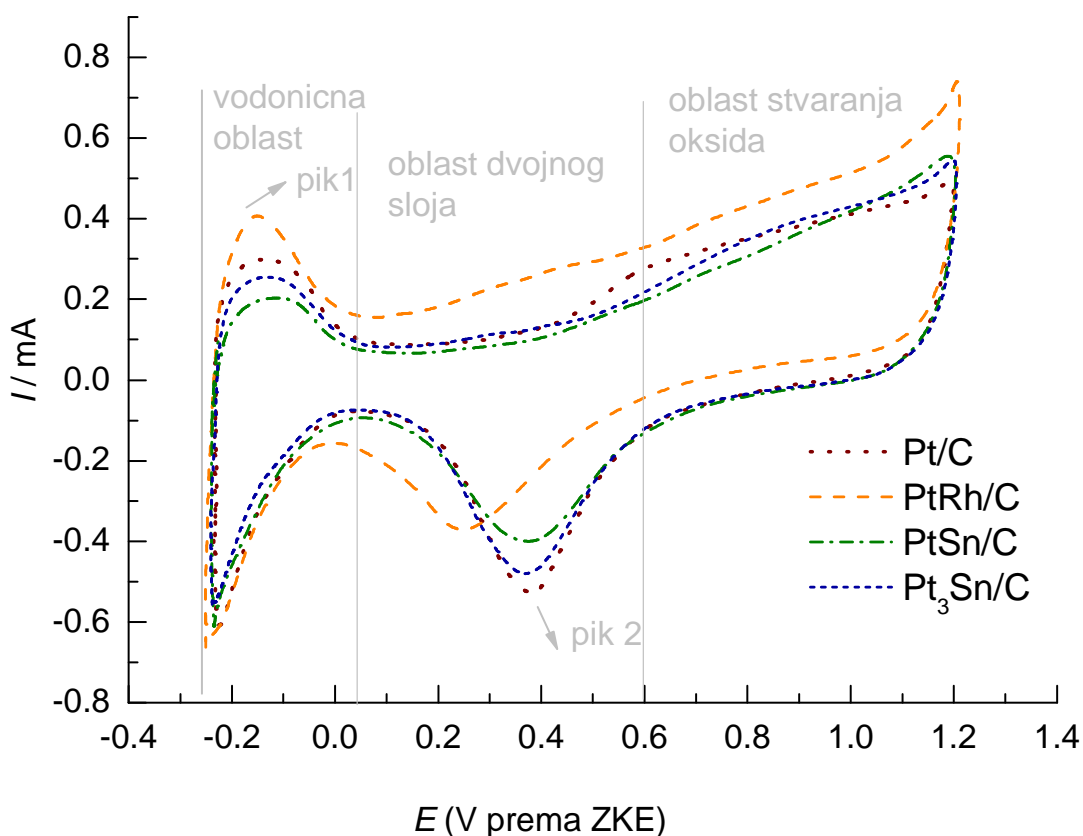
<b>Katalizator</b>	<b>Konstanta rešetke a (nm)</b>	<b>Veličina čestice (nm)</b>
Pt/C	0,3921	~3
Pt/C Tanaka	0.3916	~3.9
Pt <sub>3</sub> Sn/C	Pt faza: 0,3924 Pt <sub>3</sub> Sn faza: 0,3954 Količina Pt <sub>3</sub> Sn faze: 15% Količina Pt faze: 85 %	Pt faza: ~3 Pt <sub>3</sub> Sn faza: ~2
Pt <sub>3</sub> Sn/C E-Tek	0.39838 Količina Pt <sub>3</sub> Sn faze: 96.4 %	~5.2



## 3.2. Oksidacija etanola na sintetizovanim katalizatorima

### 3.2.1. Elektrohemijska karakterizacija sintetizovanih katalizatora metodom ciklične voltametrije i oksidacije adsorbovanog CO

Elektrohemijska karakterizacija sintetizovanih Pt/C, PtSn/C, Pt<sub>3</sub>Sn/C, PtRh/C, i PtRhSn/C katalizatora je urađena metodom ciklične voltametrije u 0.1 M HClO<sub>4</sub> u oblasti potencijala od -0.25 do 1.2 V prema ZKE. Na slici 23 su prikazani polazni ciklični voltamogrami za Pt/C, PtSn/C, Pt<sub>3</sub>Sn/C, PtRh/C katalizatore. Karakterizacija PtRhSn/C katalizatora cikličnom voltametrijom biće posebno prikazana jer je TGA analiza pokazala značajno manji sadržaj metala u odnosu na ostale katalizatore.



Slika 23. Polazni ciklični voltamogrami za Pt/C, PtSn/C, Pt<sub>3</sub>Sn/C i PtRh/C katalizatore u opsegu potencijala od -0.25 do 1.2 V prema ZKE) u 0.1 M HClO<sub>4</sub>, brzina cikliziranja 100 mV/s.

Ciklični voltamogrami za Pt/C, PtSn/C i Pt<sub>3</sub>Sn/C katalizatore na slici 22 imaju uočljive tri oblasti:

–vodonična oblast: oblast adsorpcije / desorpcije vodonika na površini platine koja se prostire od -0.25 do + 0.05 V prema ZKE,

–oblast dvojnog sloja: oblast potencijala od 0.05 do +0.6 V prema ZKE

–oblast formiranja oksida: na potencijalu većem od +0.6 V prema ZKE.

U vodoničnoj oblasti pikovi za adsorpciju / desorpciju vodonika (pik 1 na slici 23) na (110) i (100) ravnima polikristalne platinske čestice<sup>179,180</sup> nisu jasno uočljivi. Ovo se može objasniti time što su se katalizatori za elektrohemijaska ispitivanja nanosili na podlogu od staklastog ugljenika iz vodene suspenzije i sušili na vazduhu, pa su se verovatno različite kiseonične i ugljenične vrste iz okoline adsorbovale na površinu katalizatora koja sadrži nisko koordinisane platinske atome. Nejasno definisani pik 1 posledica je prikazivanja prvog cikličnog voltamograma sintetizovanih katalizatora. Dužim cikliziranjem u oblasti potencijala od -0.25 V do + 1.0 V prema ZKE pikovi za adsorpciju/desorpciju vodonika postaju kao što će se kasnije videti (u daljem tekstu na slici 36) jasno izraženi što je posledica elektrohemijskog tretmana katalizatora tj. cikliziranja do viših potencijala (1.0 V prema ZKE) na kojima dolazi do oksidacije adsorbovanih vrsta (iz vazduha ili rastvora) na površini katalizatora. Na voltamogramu uočavamo i pik 2 koji predstavlja pik za redukciju oksida i njegov potencijal je na oko 0.4 V prema ZKE za Pt/C, PtSn/C i Pt<sub>3</sub>Sn/C katalizatore.

Kod PtRh/C katalizatora oblasti adsorpcije / desorpcije vodonika, dvojnog sloja i formiranja oksida su slabo izražene. Voltamogram za PtRh/C katalizator je sličan sa voltamogramima za ovaj katalizator koji se mogu naći u literaturi<sup>181,182</sup> i karakteriše ga jedan širok pik u oblasti adsorpcije / desorpcije vodonika koji se objašnjavaju adsorpcijom / desorpcijom vodonika na PtRh intermetalnoj fazi. Na voltamogramu za PtRh/C katalizator možemo da uočimo i pomeraj redukcionog pika (pik 2) ka negativnijim potencijalima (0.25 V prema ZKE) u odnosu na potencijal redukcionog pika za Pt/C katalizator ( 0.4 V prema ZKE) što ukazuje na formiranje stabilnijeg oksida kod PtRh/C katalizatora<sup>182</sup> kao i legiranje između Pt i Rh.

Radi bolje preglednosti u tabeli 8 su date vrednosti potencijala pikova u vodoničnoj oblasti kao i redukcionih pikova za sintetizovane Pt/C, PtSn/C i Pt<sub>3</sub>Sn/C katalizatore dobijeni iz voltamograma.

Tabela 8. Vrednosti potencijala pikova u vodoničnoj oblasti kao i redukcionih pikova za sintetizovane Pt/C, PtSn/C i Pt<sub>3</sub>Sn/C katalizatore.

Katalizator	Vrednost potencijala pika 1 (V prema ZKE)	Vrednost potencijala pika 2 (V prema ZKE)
Pt/C	-0.128	0.383
PtSn/C	-0.116	0.374
Pt <sub>3</sub> Sn/C	-0.135	0.393
PtRh/C	-0.154	0.259

Elektrohemijski aktivna površina sintetizovanih katalizatora na kojoj se i odigrava reakcija određena je oksidacijom adsorbovanog CO<sup>14,181,183</sup>. Pri računanju realne površine sintetizovanih katalizatora polazi se od pretpostavke da je adsorbovani CO na katalizatoru linearno vezan tj. da se jedan molekul CO vezuje za jedan atom platine ili rodijuma. Ova pretpostavka daje mogućnost da se izračuna i prosečna veličina čestica za Pt/C i PtRh/C katalizatore za koje se uzima da imaju homogeno raspoređenu veličinu sfernih čestica po površini<sup>184</sup> (tabela 8). Za izračunavanje veličine čestice koristi se jednačina 3.1:

$$d = \frac{6000}{\rho S} \quad (3.1.)$$

gde je S specifična površina izražena u metrima kvadratnim po gramu dok je ρ gustina platinske legure.

Gustina platinske legure dobija se iz jednačine koju su dali Chen<sup>185</sup> i saradnici:

$$\frac{1}{\rho_{PtM}} = \frac{\chi_{Pt}}{\rho_{Pt}} + \frac{\chi_M}{\rho_M} \quad (3.2.)$$

gde je χ maseni udeo metala u leguri.

Pošto se CO ne adsorbuje na kalaju realna površina PtSn/C katalizatora se odnosi samo na platinu i zbog toga se prosečna veličina čestice za ovaj katalizator ne može izračunati<sup>65</sup>. Kod PtRh/C katalizatora CO se adsorbuje na oba metala pa je samim tim moguće dobiti prosečnu veličinu čestice na osnovu izračunate realne površine. Podaci o realnoj površini, specifičnoj površini i prosečnoj veličini čestica računatih na osnovu oksidacije adsorbovanog CO i na osnovu TEM analize dati su u tabeli 9. Dobijene vrednosti za realnu površinu katalizatora potvrđuju da površinski sastav odgovara sastavu cele legure. Iz tog razloga PtSn/C katalizator pokazuje da je njegova realna površina 52 % od realne površine za Pt/C katalizator što se dobro slaže i sa vrednostima dobijenim na osnovu EDX rezultata (tabela 4) za atomski sastav cele legure (atomski odnos platine i kalaja 53 : 47). Takođe dobro slaganje između vrednosti dobijenih za specifičnu površinu Pt/C i PtRh/C katalizatora koja je računata korišćenjem vrednosti za prosečnu veličinu čestica iz TEM analize i vrednosti za realnu površinu dobijene na osnovu CO oksidacije ukazuju na to da su čestice katalizatora homogeno dispergovane na ugljeničnoj podlozi. Veće odstupanje u pomenutim vrednostima kod PtSn/C katalizatora su zbog toga što se realna površina za PtSn/C katalizator dobijena iz CO oksidacije odnosi samo na čestice platine na površini katalizatora.

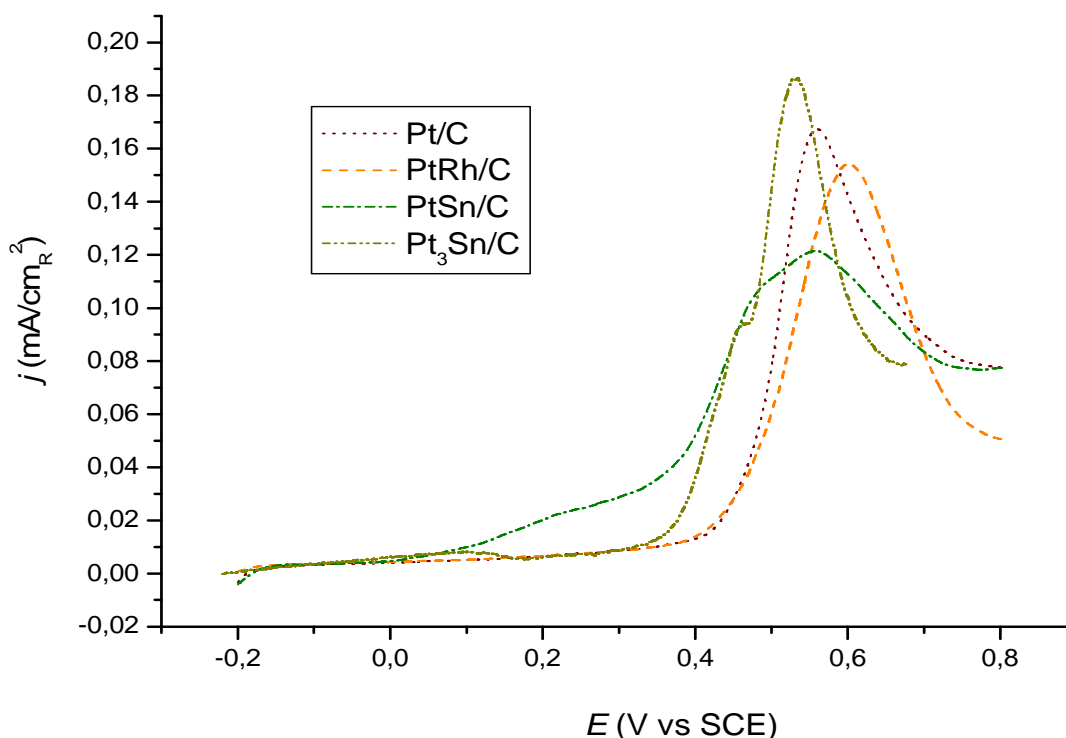
Tabela 9. Veličina čestice, realna i specifična površina za Pt/C, PtRh/C i PtSn/C katalizator izračunata na osnovu oksidacije adsorbovanog CO i TEM analize.

<b>Katalizator</b>	<b>Realna površina katalizatora (cm<sup>2</sup>)</b>	<b>Prosečna veličina čestice (nm)</b>	<b>Specifična površina (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Specifična površina iz TEM-a<sup>b</sup> (m<sup>2</sup>/g)</b>
Pt/C	3.43	3.3	85.8	88.3
PtRh/C	3.74	3.4	93.5	91.7
PtSn/C	1.79	/	81.4 <sup>a</sup>	155.6

<sup>a</sup> računato samo na količinu Pt

<sup>b</sup> S je računata uzimajući u obzir veličinu čestice dobijenu iz TEM analize

Pored toga što omogućava izračunavanje aktivne površine katalizatora, oksidacija CO pokazuje i toleranciju sintetizovanih katalizatora na CO. Na slici 24 su prikazani dijagrami oksidacije CO (stripping voltammogramas) za inicijalne Pt/C, PtSn/C, Pt<sub>3</sub>Sn/C i PtRh/C katalizatore.

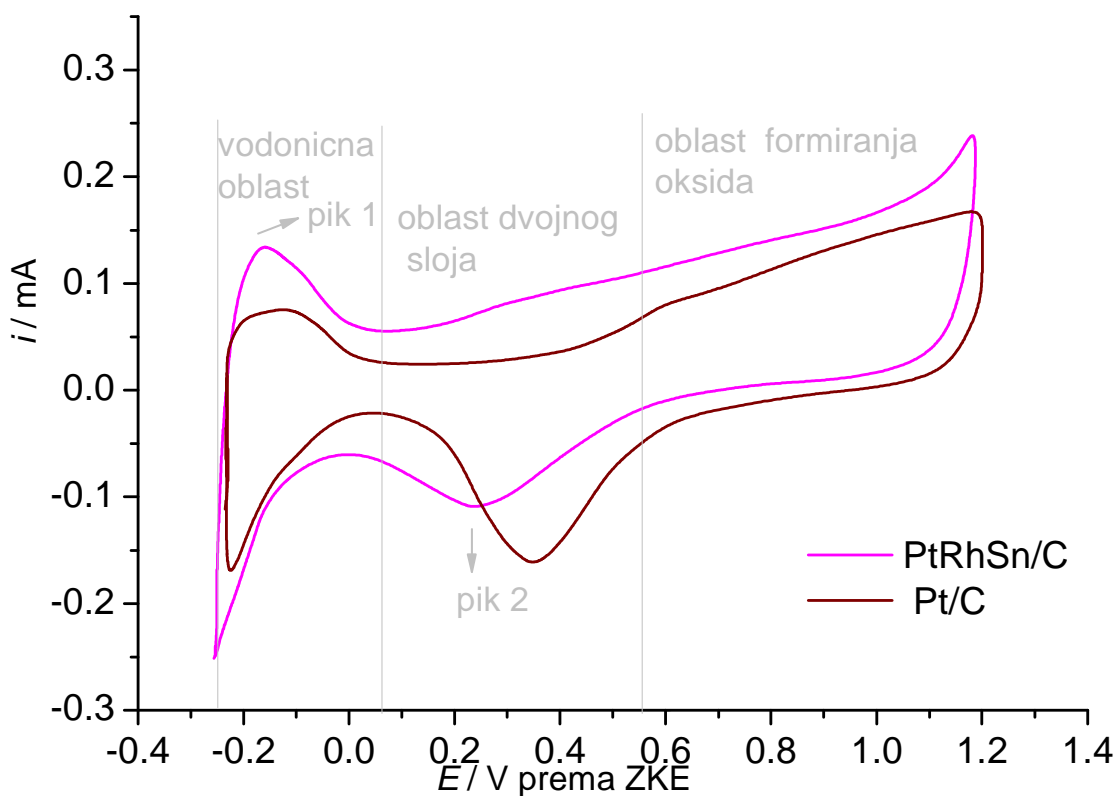


Slika 24. Voltamogram oksidacije (stripping voltammogramas) adsorbovanog CO za Pt/C, PtSn/C, Pt<sub>3</sub>Sn/C, PtRh/C i PtRhSn/C katalizatore u 0.1 M HClO<sub>4</sub>,  $v = 50$  mV/s.

Oksidacija CO na Pt/C katalizatoru počinje na oko 0.4 V prema ZKE i ima oštar strujni maksimum na 0.55 V prema ZKE. Početak potencijala oksidacije CO za PtSn/C katalizator je pomeren za više od 0.3 V negativnije u odnosu na Pt/C katalizator. Pik je raširen sa postojanjem ramena na piku. Potencijal pika odgovara potencijalu pika za Pt/C katalizator, dok se rame na piku uočava 0.1 V ranije i smatra se da postojanje ramena na ovom potencijalu odgovara oksidaciji adsorbovanog CO na Pt – Sn fazi ovog katalizatora<sup>74,186</sup>. Pomeraj početka oksidacije CO ka negativnijim vrednostima za PtSn/C katalizator u odnosu na Pt/C katalizator, posledica je postojanja kiseoničnih vrsta koje se na kalaju adsorbuju na nižim potencijalima u odnosu na

adsorpciju ovih vrsta na platini, a takođe i elektronskog efekta kalaja na platini<sup>74,186</sup>. Postojanje ramena i pika kod ovog katalizatora posledica je niskog stepena legiranja platine i kalaja tj. postojanja nelegirane platine. Za razliku od PtSn/C katalizatora oksidacija CO na PtRh/C katalizatoru počinje na približno istom potencijalu kao i kod Pt/C katalizatora. Pošto je adsorpciona energija CO za Pt-CO 125 kJ/mol a za Rh-CO 134 kJ/mol<sup>182</sup>, dodatak rodijuma platini u PtRh /C katalizatoru može da poveća CO energiju veze na na ovom katalizatoru i iako se OH na rodijumu adsorbuje na nižem potencijalu nego na platini reakcija oksidacije CO je usporena.

Na slici 24 prikazan je polazni ciklični voltamogram za PtRhSn/C katalizator u oblasti potencijala od -0.25 do 1.2 V prema ZKE u 0.1 M HClO<sub>4</sub>.



Slika 25. Polazni ciklični voltamogrami za Pt/C i PtRhSn/C katalizatore u opsegu potencijala od -0.25 do 1.2 V) u 0.1 M HClO<sub>4</sub>.

Može se primetiti da ciklični voltamogram za PtRhSn/C katalizator podseća na ciklični voltamogram PtRh/C katalizatora i karakteriše ga jedan slabo izražen, širok pik u oblasti adsorpcije / desorpcije vodonika (oblast potencijala od -0.25 do +0.05 V prema ZKE) na PtRh intermetalnoj fazi (pik 1 u oblasti 1). Pomeraj redukcionog pika (pik 2) za PtRhSn/C katalizator ka negativnijim potencijalima (0.25 V prema ZKE) u odnosu na potencijal redukcionog pika za Pt/C katalizator (0.4 V prema ZKE) ukazuje na formiranje stabilnijeg oksida kod PtRhSn/C katalizatora<sup>182</sup> kao i legiranje između Pt i Rh. Jako velika razlika u kapacitetu dvojnog sloja (početak oblasti 2 dat linijom na potencijalu od 0.05 V prema ZKE na slici 24) kod PtRhSn/C katalizatora u odnosu na Pt/C katalizator posledica je velike razlike u sadržaju metala u katalizatoru koji je na osnovu TGA analize (tabela 4) za PtRhSn/C katalizator pokazao 11 masenih procenata umesto željenih 20 masenih procenata kao kod Pt/C katalizatora. Usled manjeg saržaja metala, manja je i prekrivenost ugljenične podloge ( Vulkana na koji je PtRhSn koloidni rastvor nanošen) pa je u oblasti dvojnog sloja na cikličnom voltamogramu za PtRhSn/C katalizator uticaj podloge izraženiji.

U tabeli 10 date su vrednosti potencijala pikova u vodoničnoj oblasti kao i redukcionih pikova za sintetizovani PtRhSn/C katalizator dobijeni iz voltamograma na slici 25.

Tabela 10. Vrednosti potencijala pika u vodoničnoj oblasti kao i redukcionog pika za sintetizovani PtRhSn/C katalizator.

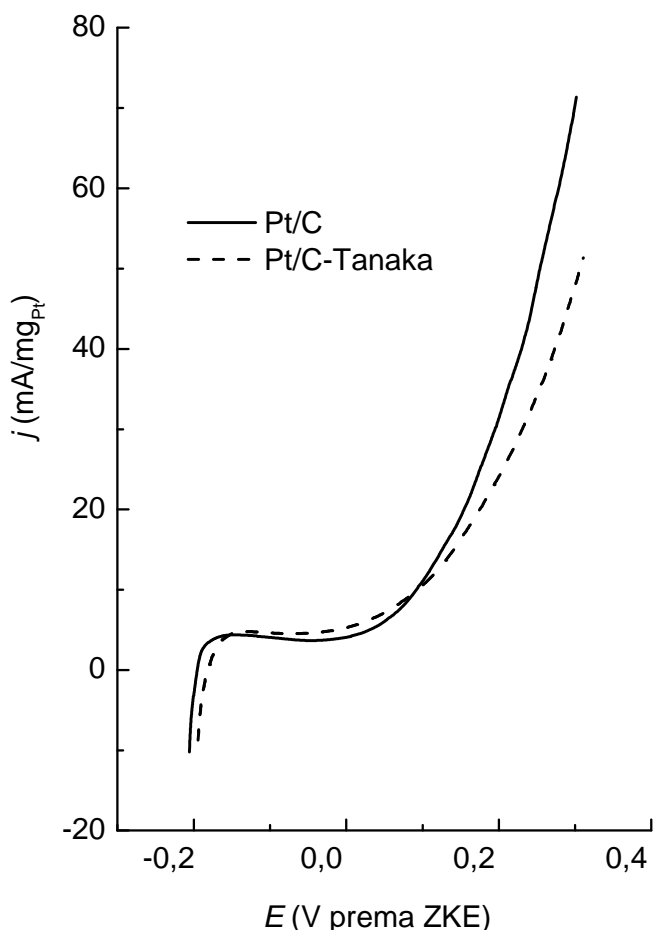
<b>Katalizator</b>	<b>Vrednost potencijala pika 1 (V prema ZKE)</b>	<b>Vrednost potencijala pika 2 (V prema ZKE)</b>
PtRhSn/C	-0.159	0.25

### 3.2.2. Elektrohemijska oksidacija etanola na sintetizovanim katalizatorima

Aktivnost (katalitička sposobnost) sintetizovanih katalizatora za reakciju oksidacije etanola ispitivana je potenciodinamičkom, kvazi-potenciostatskom i hronoamperometrijskom metodom u 0.1 M HClO<sub>4</sub> + 0.5 M C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH rastvoru, dok je njihova stabilnost ispitivana i dugotrajnim cikliziranjem u istom rastvoru. Oksidacija etanola na Pt/C, PtSn/C, Pt<sub>3</sub>Sn/C, PtRh/C i PtRhSn/C

katalizatorima ispitivana je bez njihovog prethodnog elektrohemijskog ispitivanja u čistoj kiselini tj. u *netretiranom* obliku.

Na slici 26 prikazan je prvi anodni voltamogram za Pt/C katalizator sintetizovan mikrotalasnim postupkom kao i voltamogram komercijalnog Pt/C-Tanaka katalizatora.

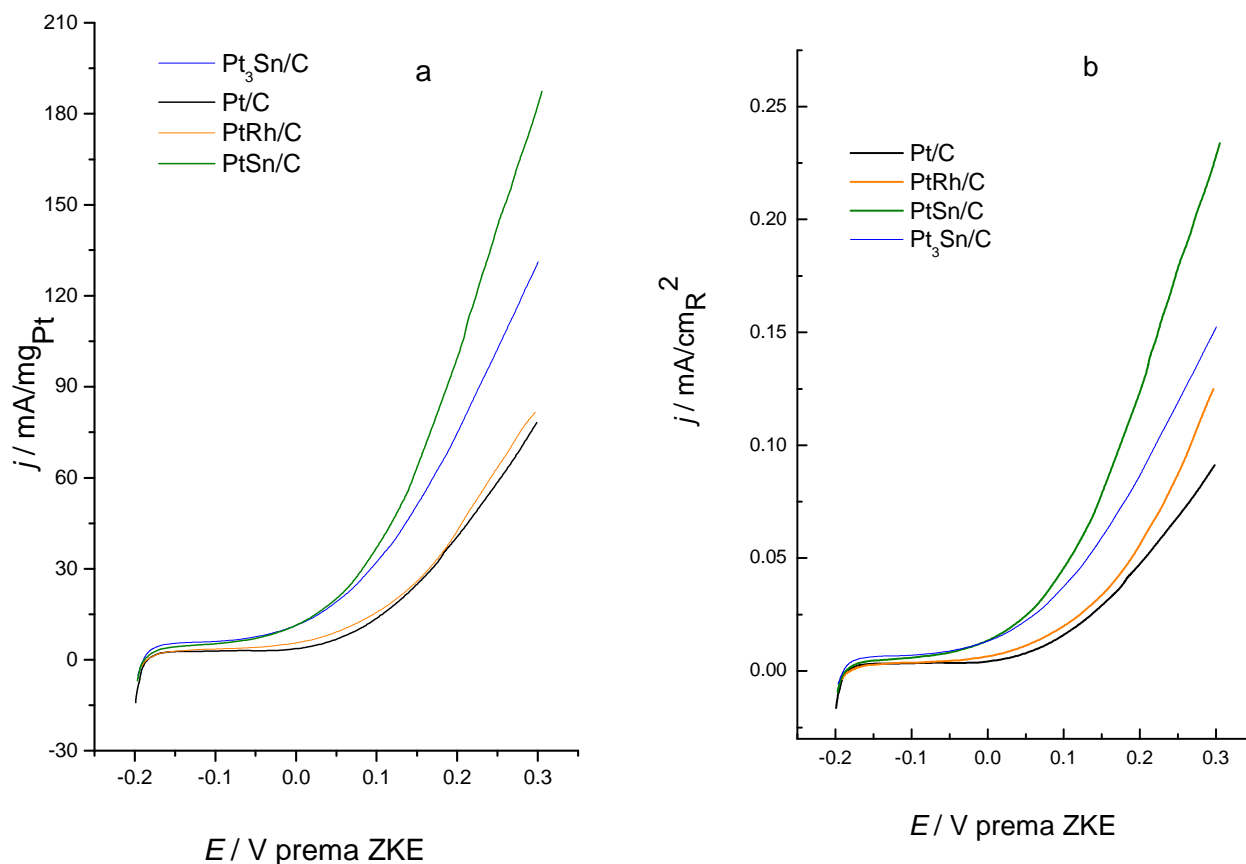


Slika 26. Potenciodinamičke krive za oksidaciju 0.5 M C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH na (—) Pt/C i (- -) Pt/C-Tanaka katalizatoru u 0.1 M HClO<sub>4</sub>

Pt/C katalizator sintetizovan mikrotalasnim postupkom pokazuje veće struje oksidacije u oblasti potencijala od tehničkog interesa  $E < 0.35$  V prema ZKE u odnosu na komercijalni Pt/C-Tanaka katalizator tj. bolju aktivnost. Bolja aktivnost se može objasniti boljom disperzijom i manjom veličinom čestica Pt/C katalizatora sintetizovanog mikrotalasnim postupkom. Odabrani postupak sinteze je dao bolje fizičke karakteristike: prosečna veličina čestice  $\sim 3$  nm za sintetizovani Pt/C manja nego kod Pt/C Tanaka katalizatora sa prosečnom veličinom čestice  $\sim 3.9$  nm dobijenih na osnovu XRD analize (tabela 7).



Na slici 27 su prikazani polazni anodni vltamogrami do potencijala od 0.3 V prema ZKE (potencijala od tehničkog interesa i potencijala na kome nema rastvaranja kalaja i rodijuma ) za netretirane Pt/C, PtSn/C, Pt<sub>3</sub>Sn/C i PtRh/C katalizatore.

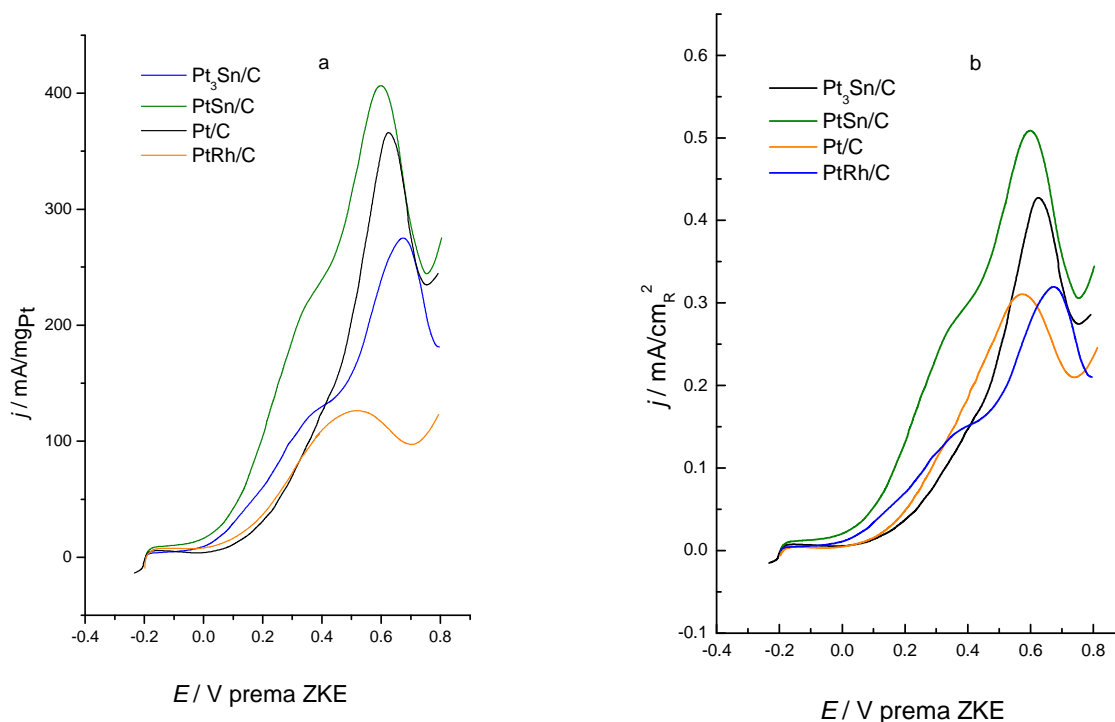


Slika 27. Potenciodinamičke krive za oksidaciju 0.5 M C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH na (—) Pt/C, (—) PtSn/C, (—) Pt<sub>3</sub>Sn/C i (—) PtRh/C katalizatoru u 0.1M HClO<sub>4</sub>, za oblast potencijala od -0.2 V do 0.3 V prema ZKE izračunate prema a) masi platine i b) realnoj površini

Može se videti da PtSn/C i Pt<sub>3</sub>Sn/C katalizatori pokazuju značajno veće gustine struje u odnosu na Pt/C katalizator u celoj oblasti potencijala od tehničkog interesa tj. bolju aktivnost. Za razliku od PtSn/C i Pt<sub>3</sub>Sn/C katalizatora, PtRh/C katalizator skoro da ne pokazuje razliku u aktivnosti u odnosu na Pt/C katalizator. Najbolju aktivnost pokazuje PtSn/C katalizator. Oksidacija etanola za ovaj katalizator počinje već na oko -0.15 V prema ZKE (što je za oko 0.15 V negativniji potencijal početka reakcije oksidacije u odnosu na Pt/C katalizator). Gustine struje

za PtSn/C katalizator su oko tri puta veće u odnosu na Pt/C katalizator. Pt<sub>3</sub>Sn/C katalizator ima za oko 0.15 V negativniji potencijal početka oksidacije etanola u odnosu na Pt/C katalizator i oko dva puta veće gustine struje. Treba istaći da sintetizovani Pt/C katalizator iako najmanje aktivan u odnosu na ostale sintetizovane katalizatore ipak ima zadovoljavajuće elektrohemijske osobine za reakciju oksidacije etanola. Naime, karakteristike kao što su potencijal početka reakcije oksidacije etanola za Pt/C katalizator kao i gustine struje do 0.3 V prema ZKE su bolje u odnosu na Pt/C katalizatore do sada sintetizovane i pronađene u literaturi<sup>19,53,187,188</sup>. Najmanju aktivnost za elektrooksidaciju etanola pokazuje PtRh/C katalizator tj. njegove gustine struje u oblasti potencijala od tehničkog interesa su slične gustinama struje kod Pt/C katalizatora.

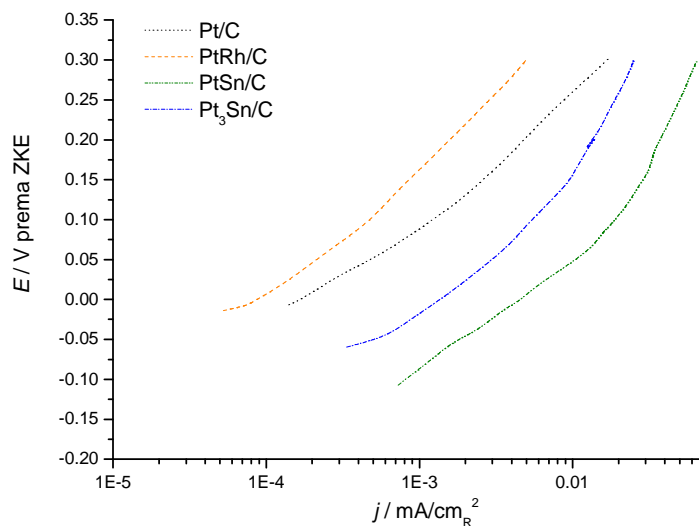
U cilju ispitivanja kompletne reakcije oksidacije etanola prikazani su polazni anodni voltamogrami do potencijala 0.8 V prema ZKE za netretirane Pt/C, PtSn/C, Pt<sub>3</sub>Sn/C i PtRh/C katalizatore .



Slika 28. Potenciodinamičke krive za oksidaciju 0.5 M C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH na (—) Pt/C, (—) PtSn/C, (—) Pt<sub>3</sub>Sn/C i (—) PtRh/C katalizatoru u 0.1M HClO<sub>4</sub>, za oblast potencijala od -0.2 V do 0.8 V prema ZKE izračunate prema a) masi platine i b) realnoj površini

Analizom dobijenih potenciodinamičkih krivih možemo zaključiti da dodatak kalaja u PtSn/C katalizatoru vodi ka značajnom povećanju aktivnosti za reakciju oksidacije etanola u odnosu na Pt/C katalizator, naročito u oblasti potencijala od tehničkog interesa (niži od 0.3 V prema ZKE). Potencijal početka reakcije oksidacije etanola na PtSn/C katalizatoru je pomeren ka dosta nižim vrednostima potencijala i u odnosu na druge PtSn/C katalizatore sa sličnim količinama metala do sada videne u literaturi<sup>53,79,93,187-190</sup>.

Zavisnost gustine struje reakcije od potencijala u uslovima kvazi-stacionarnog stanja (dobijene pri brzini promene potencijala od 1 mV/s) tj. Tafelovi dijagrami za Pt/C, PtSn/C, Pt<sub>3</sub>Sn/C i PtRh/C katalizatore su prikazani na slici 29.



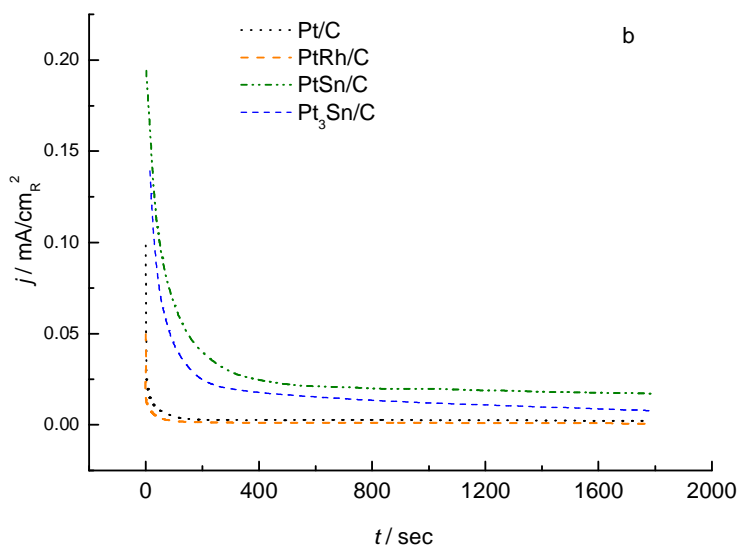
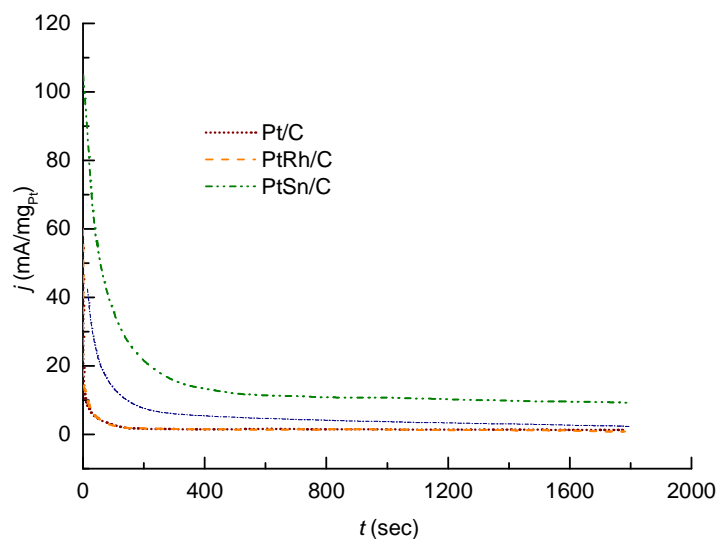
Slika 29. Tafelovi dijagrami za oksidaciju 0.5 M C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH u 0.1 M HClO<sub>4</sub> za Pt/C, PtSn/C, Pt<sub>3</sub>Sn/C i PtRh/C katalizatore, brzina promene potencijala  $v = 1$  mV/s.

Nagibi pravolinijskog dela Tafelove zavisnosti od  $130 \pm 10$  mV / dec su dobijeni za sve ispitivane katalizatore i ovako dobijene vrednosti ukazuju na isti mehanizam oksidacije etanola (istu kinetiku reakcije elektrooksidacije) za sve ispitivane katalizatore. Ovako dobijena vrednost nagiba ukazuje da je prvi transfer elektrona odlučujući korak u reakciji elektrooksidacije<sup>89</sup>.

Dobijene aktivnosti sintetizovanih katalizatora za reakciju elektrooksidacije etanola ispitivane u uslovima kvazi-stacionarnog stanja su takođe potvrdile nabolju aktivnost PtSn/C katalizatora, tj. poklopile su se sa aktivnostima dobijenim prilikom potenciodinamičkih ispitivanja.

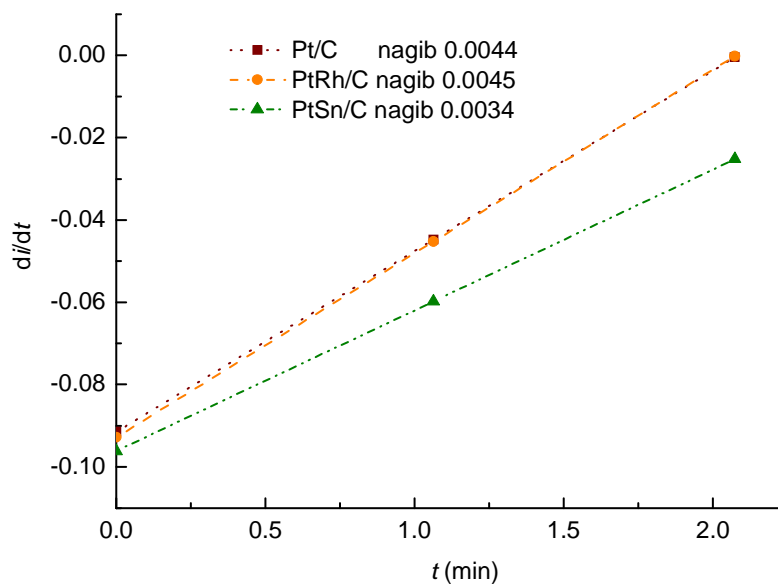
U cilju ispitivanja otpornosti na trovanje u toku reakcije oksidacije etanola sintetizovanih katalizatora, urađena su i hronoamperometrijska ispitivanja.

Na slici 30a i 30b prikazane su krive zavisnosti gustine struje (po masi platine i realnoj površini) od vremena za Pt/C, PtSn/C, Pt<sub>3</sub>Sn/C i PtRh/C katalizatore.



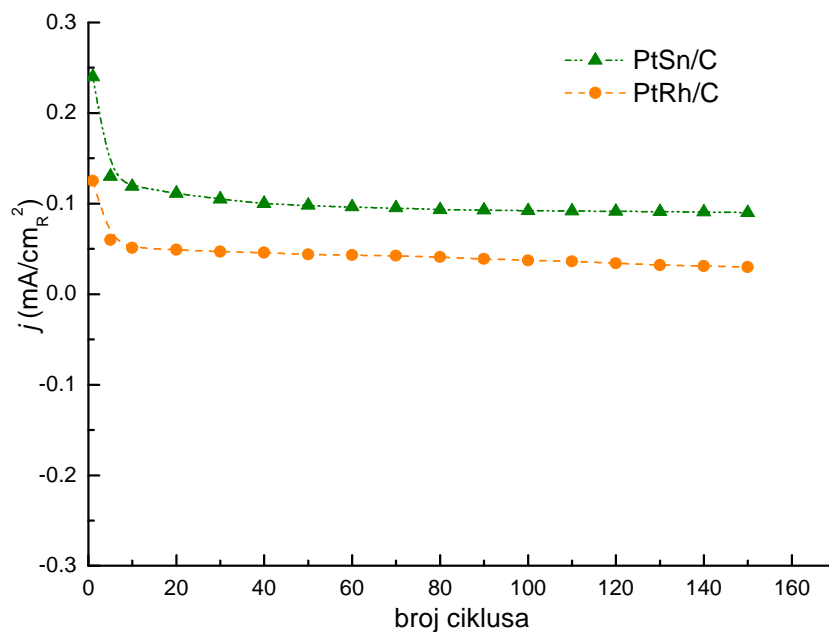
Slika 30. Hronoamperometrijske krive za oksidaciju 0.5 M C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH na 0.2 V Pt/C, PtSn/C, Pt<sub>3</sub>Sn/C i PtRh/C katalizatore, gustina struje izražena prema a) masi platine i b) realnoj površini.

Iz hronoamperometrijskih krivih se može videti da PtSn/C katalizator ponovo pokazuje najveću inicijalnu gustinu struje na potencijalu od 0.2 V dok Pt/C i PtRh/C katalizatori pokazuju slično ponašanje sa znatno nižim gustinama struje, što je u saglasnosti sa potenciodinamičkim merenjima. Dok kod Pt/C i PtRh/C katalizatore struja naglo opada i dostiže ravnotežno stanje za par minuta kod PtSn/C katalizatora struja opada polako i uspostavlja ravnotežno stanje na vrednostima koje su oko tri puta veće u odnosu na Pt/C i PtRh/C katalizatore. Pt<sub>3</sub>Sn/C katalizator takođe pokazuje blago opadanje struje u toku trajanja eksperimenta a ravnotežno stanje struje dostiže na vrednostima koje su oko dva puta veće u odnosu na struje Pt/C i PtRh/C katalizatora. Hronoamperometrijska merenja su takođe pokazala da dodatak kalaja platinskom katalizatoru omogućava manje trovanje katalizatora. Ovaj zaključak se može potvrditi ako se prikaže grafik zavisnosti promene struje sa vremenom ( $di/dt$ ) u funkciji vremena ( $t$ ) za Pt/C, PtRh/C i PtSn/C katalizatore. Manja vrednost nagiba znači da slabije trovanje površine katalizatora.



Slika 31. Grafik zavisnosti  $di/dt$  sa vremenom  $t$  (od  $t=0$  do  $t=120s$ ) za Pt/C, PtRh/C i PtSn/C katalizatore.

Kako bi se utvrdila stabilnost katalizatora u toku dužeg vremenskog perioda PtSn/C i PtRh/C katalizatori su testirani za oksidaciju etanola tokom 150 ciklusa u oblasti potencijala od tehničkog interesa tj. od -0.2 V do 0.3 V prema ZKE. Rezultati su prikazani na slici 32 kao grafik zavisnosti gustine struje u funkciji broja ciklusa na 0.3 V prema ZKE .



Slika 32. Zavisnost gustine struje za PtSn/C i PtRh/C katalizator u 0.1M HClO<sub>4</sub> + 0.5 M C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH sa brojem ciklusa, brzina cikliziranja 20 mV/s (gustina struje je računata na potencijalu od 0.3 V prema ZKE).

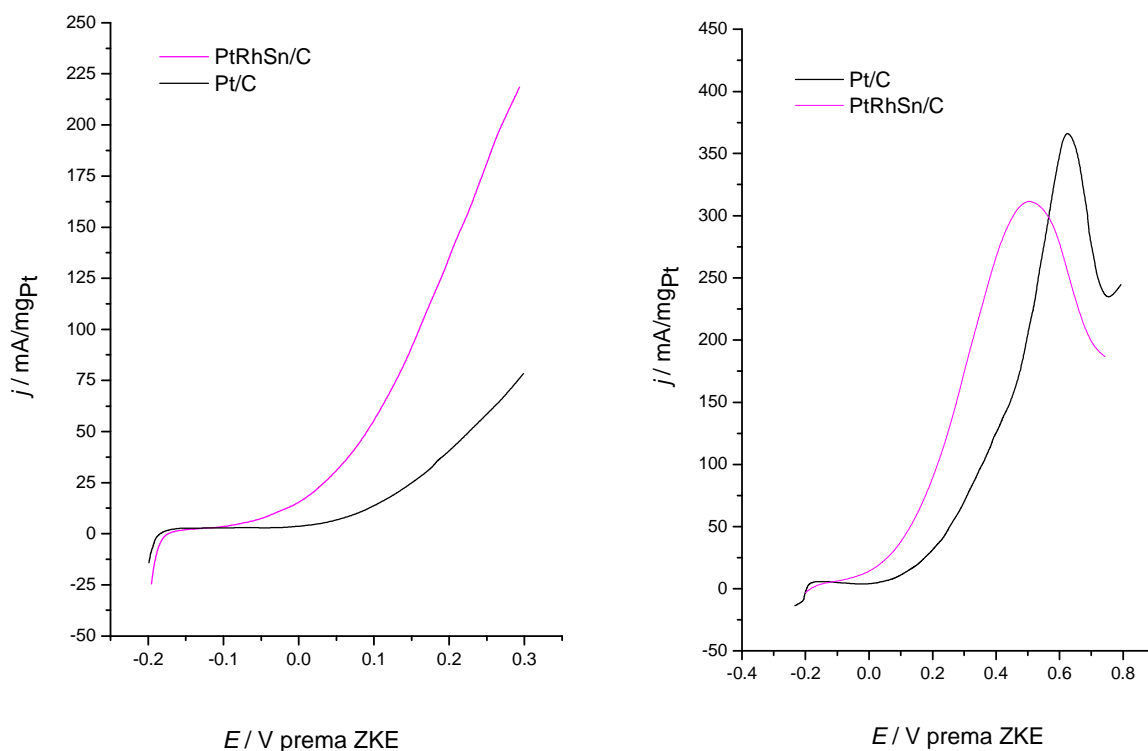
Rezultati pokazuju da se nakon početnog smanjenja vrednosti gustine struje tokom prvih pet ciklusa, opadanje značajno usporava. Tako za PtSn/C katalizator na kraju testiranja (posle 160 ciklusa) gustina struje je za oko 70 % niža u odnosu gustinu struje nakon petog ciklusa dok je kod PtRh/C katalizatora za oko 50% niža. Ovaj gubitak u aktivnosti katalizatora nakon dugog cikliziranja može biti posledica trovanja površine katalizatora ometajućim vrstama ili posledica rastvaranja dodatog ne-plemenitog metala (Sn ili Rh). PtSn/C i PtRh/C katalizatori su ispitani EDX analizom nakon ovog eksperimenta i u tabeli 11 su prikazane vrednosti atomskog sastava PtSn/C i PtRh/C katalizatora dobijenih EDX analizom pre i nakon testiranja njihove stabilnosti tokom 150 ciklusa u 0.1M HClO<sub>4</sub> + 0.5 M C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH.

Tabela 11. Vrednosti atomskog sadržaja PtSn/C i PtRh/C katalizatora dobijenih EDX analizom pre i nakon testiranja njihove stabilnosti tokom 150 ciklusa u 0.1M HClO<sub>4</sub> + 0.5 M C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH.

Katalizator	EDX vrednosti pre cikliziranja (atomske procenat)	EDX vrednosti nakon 150 ciklusa (atomske procenat)
PtSn/C	53.18 : 46.82	55.38 : 44.62
PtRh/C	60.16 : 39.84	61.58 : 38.42

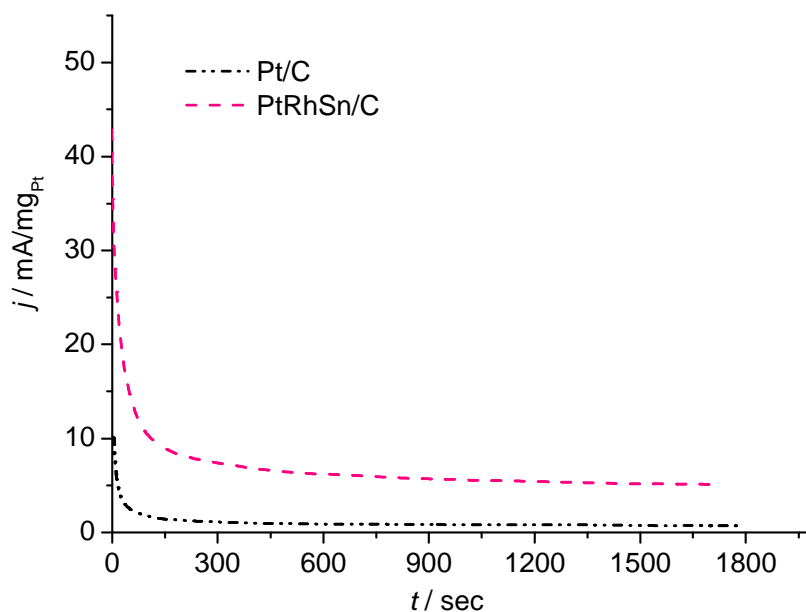
EDX analiza pokazuje pre i nakon testiranja stabilnosti PtSn/C i PtRh/C katalizatora pokazuje veoma malo rastvaranje oba metala (Sn ili Rh) čime je potvrđena njihova stabilnost u leguri.

Na slici 33 je prikazan prvi anodni voltamogram (do potencijala 0.3 V i 0.8 V prema ZKE) za netretirani PtRhSn/C katalizator.



Slika 33. Potenciodinamičke krive za oksidaciju 0.5 M C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH na (—) Pt/C, (—) PtRhSn/C, katalizatoru u 0.1M HClO<sub>4</sub>, za oblast potencijala od -0.2 V do 0.3 V prema ZKE

Potencijal početka oksidacije etanola za PtRhSn/C katalizator je na oko -0.15 V prema ZKE tj. pomeren je za oko 0.15 V negativnije u odnosu na Pt/C katalizator. Gustine struje računane prema količini platine u celoj oblasti potencijala su oko pet puta veće za PtRhSn/C katalizator u odnosu na Pt/C katalizator. Može se zaključiti da je sintetizovani PtRhSn/C katalizator aktivniji u odnosu na Pt/C katalizator i da na ovom katalizatoru reakcija oksidacije etanola kreće na dosta nižim potenciojalima. Krive zavisnosti gustine struje od vremena (hronoamperometrijske krive) za Pt/C i PtRhSn/C katalizatore su prikazane na slici 34.



Slika 34. Hronoamperometrijske krive za oksidaciju 0.5 M C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH na 0.2 V na Pt/C i PtRhSn/C katalizatore.

PtRhSn/C katalizator pokazuje veće početne gustine struje na potencijalu od 0.2 V prema ZKE u odnosu na Pt/C katalizator i to je u saglasnosti sa potenciodinamičkim merenjima. Takođe za PtRhSn/C katalizator gustina struje se stabilizuje na vrednostima koje su značajno veće (oko pet puta) nego vrednosti stabilizacije gustine struje za Pt/C katalizator. Može se zaključiti da se PtRhSn/C katalizator mnogo manje truje u toku reakcije oksidacije etanola nego Pt/C katalizator.

Na osnovu potenciodinamičkih, kvazi-potenciodinamičkih i hronoamperometrijskih ispitivanja sintetizovanih Pt/C, PtSn/C, Pt<sub>3</sub>Sn/C, PtRh/C i PtRhSn/C katalizatora možemo zaključiti da prisustvo kalaja u platinskim katalizatorima znatno poboljšava njihovu katalitičku



aktivnost dobra katalitička aktivnost posledica je elektronskog efekta i/ili bifunkcionalnog efekta. Bifunkcionalni efekat se ogleda u aktivaciji molekula vode na nižim potencijalima u prisustvu klaja u platinskom katalizatoru, što dovodi do ranijeg formiranja OH vrsta koje su neophodne za oksidaciju adsorbovanih intermedijera nastalih u toku reakcije dehidratacije etanola na površini platine. Dobra uloga kalaja je da regeneriše površinu platine i oslobodi dovoljnu količinu aktivnih mesta za adsorpciju i disocijaciju etanola i na taj način obezbedi platini OH<sub>ad</sub> vrste koje su neophodne za oksidaciju C<sub>1ad</sub> fragmenata (uglavnom CO<sub>ad</sub>) nastalih raskidanjem C-C veze, do CO<sub>2</sub> kao i C<sub>2ad</sub> fragmenata sa neraskinutom C-C vezom ( acetaldehid i sirćetna kiselina)<sup>53,187,188</sup>. Takođe ugrađivanje kalaja kao većeg atoma u kristalnu rešetku platine vodi ka njenom povećanju, čime se menja i geometrija same površine katalizatora pa samim tim i mehanizam oksidacije etanola. Naime, povećanje dimenzija kristalne rešetke PtSn katalizatora može da dovede do lakšeg razdvajanja C-C atoma u molekulu etanola koji se adsorbuje na površini platine a samim tim omogućući i njegovu lakšu oksidaciju<sup>53</sup>. Elektronski efekat kalaja u platinskom katalizatoru se odnosi na sposobnost kalaja da preko svoja četiri valentna elektrona dopuni nepopunjenu d-traku susednog atoma platine, i takav transfer naelektrisanja od kalaja ka platini može da izazove slabije vezivanje između atoma platine i CO intermedijera koji se u toku reakcije oksidacije etanola na njoj adsorboju a koji ometaju dalju oksidaciju etanola na platini. U slučaju da se radi o adsorbatima sa ugljeničnim atomom, elektronski uticaj doprinosi smanjenju trovanja površine platine ali ipak treba biti obazriv da taj uticaj ne bude suviše veliki kako se ne bi smanjila i sposobnost adsorbovanja samog molekula etanola<sup>53</sup>. Takođe, transfer naelektrisanja od kalaja ka platini vodi ka lakšem formiranju oksidnih vrsta na kalaju (kiseonik sadržajućih vrsta) koje olakšavaju elektrooksidaciju adsorbovanih intermedijera na platini na nižim potencijalima nego što bi to bio slučaj da nema kalaja.

Iz XRD analize sintetizovanih Pt-Sn katalizatora smo videli da je prisustvo kalaja u katalizatoru izazvalo samo blago povećanje međuatomskog Pt-Pt rastojanja, tj. jako slabo legiranje. Pošto su TG i EDX analize pokazale da je gubitak komponenti katalizatora prilično mali, onda je logično pretpostaviti da je značajna količina kalaja u nelegiranom obliku prisutna na površini katalizatora. Iz literaturnih podataka<sup>175,188,192</sup> u kojima je korišćena XPS i XRD analiza za bimetalne Pt-Sn katalizatore dobijene mikrotalasnim poliol postupkom, uočena je značajna količina SnO<sub>2</sub> kao i malo legiranje. Na osnovu toga se može pretpostaviti da se i u našem postupku sinteze bimetalnih Pt-Sn katalizatora kalaj nalazi u obliku oksida na površini

katalizatora. Povećana aktivnost Pt-Sn/C katalizatora u odnosu na Pt/C katalizator potiče upravo iz dobro izbalansiranog odnosa između grupa platinskih atoma na površini katalizatora (koji su neophodni za adsorpciju i dehidrogenaciju etanola kao i kidanje C-C veze) i oksida kalaja na površini katalizatora (neophodnog za snabdevanje površine kiseoničnim vrstama koje uklanjaju adsorbovane intermedijere na platini). Takođe, dobroj aktivnosti Pt/C i PtSn/C i Pt<sub>3</sub>Sn/C katalizatora doprinosi i prisustvo platinskih ostrva na površini katalizatora koji sadrže visokokoordinisane atome platine. U literaturi su ova ostrva detektovana STM tehnikom na monokristalima platine a njihova izuzetna aktivnost za oksidaciju CO na niskim potencijalima je potvrđena FTIR tehnikom<sup>193</sup>.

Za razliku od PtSn/C i Pt<sub>3</sub>Sn/C katalizatora, PtRh/C katalizator pokazuje sličnu aktivnost kao i Pt/C katalizator za reakciju oksidacije etanola u oblasti potencijala od tehničkog interesa do 0.3 V prema ZKE. Takvo ponašanje PtRh/C katalizatora je u saglasnosti sa podacima iz literature<sup>17,180,181</sup> kod kojih je PtRh/C katalizator sličnog Pt/Rh molarnog odnosa kao naš sintetizovani PtRh/C katalizator. Jedini izuzetak je što naš sintetizovani PtRh/C katalizator ima početak oksidacije etanola na nižim potencijalima. Prema literaturnim podacima<sup>17,180</sup> rodijum je manje efikasan za dehidrogenaciju etanola nego platina i njegova visoka energetska barijera za dehidrogenaciju smanjuje ukupnu brzinu reakcije oksidacije etanola. Još jedan razlog manje brzine oksidacije etanola za PtRh/C katalizator može da bude i otežana elektrooksidacija CO na rodijumu zbog toga što je O-Rh vezivanje jače nego Pt-O vezivanje pa je samim tim i aktivaciona energija za CO-O spajanje veća i samim tim oksidacija CO sa rodijuma teža<sup>17</sup>. Ovde ne treba zanemariti i uticaj veličine čestica na reakciju elektrooksidacije etanola s obzirom na to da su manje čestice oksofilnije. Ipak, DEMS i FTIR analize pokazuju veći prinos CO<sub>2</sub> kod PtRh/C katalizatora u toku reakcije elektrooksidacije etanola i manji prinos acetaldehida što ukazuje da je uloga rodijuma u PtRh/C katalizatoru da jače kida C-C vezu a manje učestvuje u obezbeđivanju kiseoničnih vrsta neophodnih za CO oksidaciju<sup>17</sup>. Takođe u prilog dosadašnjem objašnjenju su i hronopotenciometrijska ispitivanja prikazana koja su pokazala da se PtSn/C katalizator značajno manje truje u odnosu na Pt/C i PtRh/C katalizatore.

Bolja aktivnost PtRhSn/C katalizatora u poređenju sa Pt/C katalizatorom se može objasniti preko formiranja ternarne legure. U ovom katalizatoru prisustvo klaja i rodijuma poboljšava elektrooksidaciju etanola preko elektronskog efekta jer pre svega menja jačinu adsorpcije na površini, čineći površinu katalizatora manje prijemčivom za ometajuće vrste (otrove) nego što

bto bio slučaj da se radi o čistom Pt/C katalizatoru. U bifunkcionalnom efektu kalaj i njegovi oksidi aktiviraju molekule vode i snabdevaju površinu katalizatora kiseoničnim česticama na nižim potencijalima nego što bi to bio slučaj da je na površini prisutna samo čista platina, i samim tim lakše čiste površinu platine od otrova. U slučaju CO otrova katalizator ovakvih osobina povećava prinos CO<sub>2</sub>. Takođe i u situaciji gde C-C veza nije raskinuta poboljšava oksidaciju do sirćetne kiseline<sup>93,194</sup>. Prema DFT kalkulacijama<sup>195</sup> uloga rodijuma je da adsorbuje i stabilizuje ključni intermedijer CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O što vodi ka slabljenju C-C veze. Rodijum takođe donira elektrone u nepopunjenu d-traku platine, čime delimično prazni svoju d-traku i postaje više prijemčiv za CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O intermedijer<sup>195</sup>. U poređenju sa drugim PtRhSn/C katalizatorima opisanim u literaturi<sup>93,189,195</sup> u kojima je atomska frakcija kalaja ista kao i platine, dok je atomska frakcija rodijuma mnogo manja nego za platinu i kalaj, naš PtRhSn/C katalizator (koji ima najveću frakciju platine i najnižu frakciju kalaja) pokazuje sličnu aktivnost za reakciju oksidacije etanola.

Iako iz XRD analize našeg PtRhSn/C katalizatora nismo dobili relevantne podatke osim da katalizator ima veoma malu kristaliničnost, možemo ipak da usvojimo neke pretpostavke na osnovu literaturnih podataka. Pre svega može se pretpostaviti da se u slučaju našeg katalizatora platina legira sa rodijumom ( s obzirom da podaci iz literature govore da se na osnovu dobijenih Pt-Rh faznih dijagrama ova dva metala legiraju u svim odnosima<sup>194</sup>). XPS i XRD analiza bimetalnog PtSn/C katalizatora (dobijenog mikrotalasnim ili klasičnim zagrevanjem rastvora etilen glikola sa H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> i SnCl<sub>2</sub> ) pokazala je značajan udeo SnO<sub>2</sub> kao i mali stepen legiranja<sup>175,192</sup>. Zbog toga i mi možemo da pretpostavimo da kalaj u našem PtRhSn/C katalizatoru ima značajnu količinu SnO<sub>2</sub>. Sintetizovani PtRhSn/C katalizator pokazuje da dodatak male količine kalaja dosta povećava elektrooksidaciju etanola naročito na niskim potencijalima. Sa druge strane nizak sadržaj rodijuma koji se dodaje platini povećava CO<sub>2</sub> prinos u reakciji oksidacije etanola<sup>17,181</sup>. Tokom sinteze katalizatora postignut je optimalan odnos Pt :Rh koji utiče na raskidanje C-C i formiranje CO<sub>2</sub> što je u saglasnosti sa literaturnim podacima<sup>17,181</sup>. Na osnovu svih ovih podataka možemo da zaključimo da se visoka aktivnost našeg PtRhSn/C katalizatora za reakciju elektrooksidacije etanola može objasniti jako dobro izbalansiranim odnosom količina metalnih komponenti kao i dobro odabranim uslovima sinteze. Takođe i ovde treba pomenuti uticaj veličine čestice dobijenog katalizatora, tj. mala veličine čestica

sintetizovanog katalizatora doprinela je povećanju aktivne površine katalizatora pa samim tim i bolje aktivnosti katalizatora za elektrooksidaciju etanola.

Na osnovu dobijenih rezultata tokom ispitivanja katalitičke aktivnosti sintetizovanih bimetalnih i trimetalnih platinskih katalizatora za reakciju oksidacije etanola može se zaključiti da na njihovu aktivnost veliki uticaj ima dodatak drugog metala (u ovom slučaju kalaja i rodijuma). Dok dodatak kalaja u platinskom katalizatoru vodi ka značajnom povećanju katalitičke aktivnosti za oksidaciju etanola kao i manje trovanje katalizatora tokom ispitivane reakcije, doprinos dodatka rodijuma je značajno manji. Početak reakcije oksidacije etanola na sintetizovanim Pt-Sn katalizatorima je značajno pomeren ka nižim vrednostima potencijala u odnosu na do sada slično sintetizovane katalizatore kao i u odnosu na naš sintetizovani PtRh katalizator. Ovo se može objasniti prevashodno njegovom sposobnošću da pored toga što snabdeva platinu kiseoničnim vrstama neophodnih za oksidaciju CO, takođe utiče i na lakše raskidanje C-C veze molekula etanola.

### 3.3. Elektrohemijsko ispitivanje uticaja prisustva kalaja u platinskim katalizatorima

Rezultati prikazani u odeljku 3.2. pokazali su da dodatak kalaja platini u sintetizovanim katalizatorima značajno povećava aktivnost katalizatora za reakciju elektrooksidacije etenola i ugljenmonoksida.

Kao što je već napomenuto, aktivnost Pt-Sn katalizatora se objašnjava preko bifunkcionalnog mehanizma i elektronskog efekta. Elektronska interakcija između Pt i legiranog metala menja jačinu veze između adsorbovanih vrsta i Pt pa time utiče na aktivnost Pt-Sn katalizatora. Kod bifunkcionalnog efekta dolazi do adsorpcije i dehidrogenacije molekula na platini, dok kalaj snabdeva površinu sa OH vrstama i to na dosta nižim potencijalima nego platina, pa samim tim utiče na raniju oksidaciju adsorbovnog CO do ugljendioksida. Literaturni podaci govore da oksidacija CO na čistoj platini počinje na oko 0.3 V prema ZKE i dostiže maksimum na 0.45 V prema ZKE, dok je početak oksidacije na Pt-Sn katalizatorima pomeren na oko -0.05 V prema ZKE sa pikom na oko 0.25 V<sup>196</sup>. Tako je primatni efekat dodatog kalaja u platinskom katalizatoru uticaj na oksidaciju CO.

Ispitivanje reakcije oksidacije CO je od bitnog praktičnog značaja jer se CO nalazi kao nepoželjni intermedijer u toku oksidacije mravlje kiseline, etanola i drugih C<sub>1</sub> i C<sub>2</sub> molekula i takođe kao nečistoća u H<sub>2</sub> spregovima. Pored toga, reakcija oksidacije CO je i reakcija od fundamentalnog značaja, jer se CO molekul koristi kao model molekul prilikom karakterizacije površine katalizatora. Ugljen monoksid je intermedijer u oksidaciji mravlje kiseline a oksidacija mravlje kiseline se odvija preko dvostrukog puta, pri čemu oba puta kao finalni produkt daju CO<sub>2</sub><sup>21</sup>. U direktnom putu dolazi do dehidrogenacije mravlje kiseline, dok se u indirektnom putu mravlja kiselina oksiduje u dva koraka: prvo dolazi do njene dehidratacije a zatim se CO intermedijer (koji je ometajuća vrsta u reakciji) oksiduje preko OH. Dvostruki mehanizam oksidacije mravlje kiseline se na cikličnom voltamogramu lako uočava: struje oksidacije polako rastu i dostižu plato na oko 0.25 V prema ZKE, zatim ponovo rastu na ~ 0.5 V prema ZKE dostižući svoj maksimum na ~ 0.6 V prema ZKE. Lagano povećanje struje u nižoj oblasti potencijala je rezultat dehidrogenacije mravlje kiseline tj. direktnog puta oksidacije u kome se formijatne vrste direktno oksiduju do CO<sub>2</sub><sup>197,198</sup>. U isto vreme adsorbovani CO se nakuplja u indirektnom putu oksidacije. Suprotno formijatnim vrstama, za dalju oksidaciju CO<sub>ad</sub> su potrebne

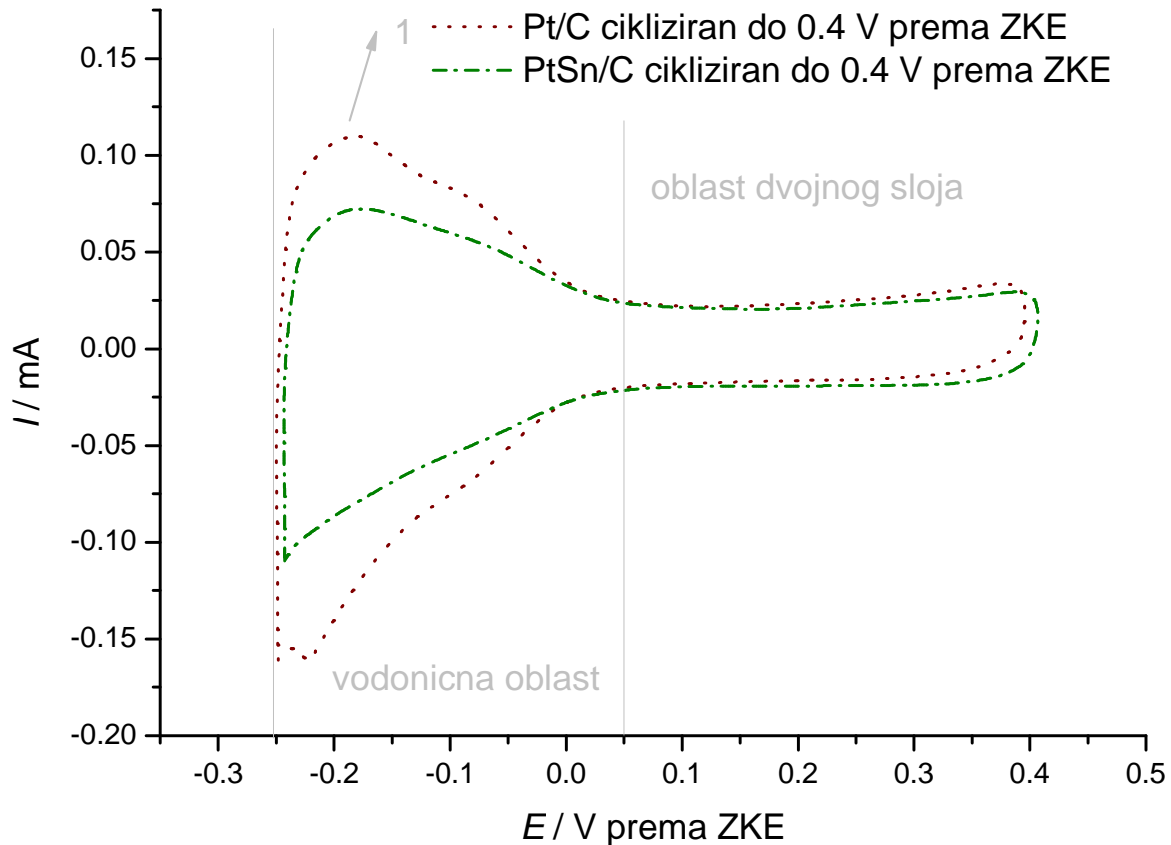
čestice koje sadrže kiseonik (OH vrste). Sa povećanjem količine  $\text{CO}_{\text{ad}}$  smanjuje se broj slobodnih mesta na platini neophodnih za direktan put i kao posledica toga vrednosti struje oksidacije prelaze u plato. Formiranje OH vrsta na višim potencijalima omogućava oksidativno uklanjanje  $\text{CO}_{\text{ad}}$  pri čemu dolazi do oslobađanja platinskih mesta za dalju oksidaciju mravlje kiseline pa struje ponovo rastu sve dok se ne dostigne potencijal na kome se formira oksid platine. Pošto je platinski oksid neaktivan za oksidaciju mravlje kiseline, struje oksidacije padaju (tako se dobija pik na  $\sim 0.6$  V prema ZKE). Katalitička aktivnost platine je prema tome značajno smanjena u oblasti nižih potencijala zbog trovanja sa CO. Međutim, u oblasti nižih potencijala Pt-Sn katalizatori pokazuju značajnu aktivnost za oksidaciju CO. Dok je kalaj stabilan u uskoj oblasti potencijala (do 0.4 V prema ZKE<sup>199</sup>) njegov oksid je stabilan i na višim potencijalima<sup>200,201</sup>.

S obzirom na to da se u sintetizovanom PtSn/C katalizatoru kalaj nalazi u maloj količini u legiranom obliku sa platinom (XRD analiza je pokazala prisustvo Pt-Sn faze u količini od oko 15 %) i pretpostavku da je ostatak kalaja u katalizatoru prisutan u obliku oksida, dalji cilj je da se ispita uticaj prisustva legiranog i ne legiranog kalaja u sintetizovanom PtSn/C. U tu svrhu će biti ispitivana oksidacija CO i mravlje kiseline kada je on prisutan samo na površini katalizatora, kada je prisutan i na površini i ispod površinskog sloja kao i kada je prisutan samo ispod površinskog sloja. Prisustvo kalaja u ovim formama postići će se elektrohemijским tretiranjem sintetizovanog PtSn/C katalizatora. Dobijeni podaci će se uporediti sa sintetizovanim Pt/C katalizatorom.

### **3.3.1. Elektrohemijška karakterizacija tretiranih PtSn/C katalizatora metodom ciklične voltametrije**

Prvi elektrohemijški tretman sintetizovanih Pt/C i PtSn/C katalizatora se odnosi na cikliziranje u oblasti potencijala -0.25 do 0.4 V prema ZKE tj. vrši se cikliziranje do oblasti dvojnog sloja (u daljem tekstu ovakvo elektrohemijški tretirani katalizatori biće označeni kao *dvojni sloj tretirani*). Prilikom ovog tretmana kalaj je u PtSn/C katalizatoru prisutan kako na površini tako i u podpovršinskim slojevima. Gornja granica potencijala je + 0.4 V prema ZKE i odabrana je zbog toga što je do ovog potencijala kalaj na površini katalizatora stabilan tj. nema njegovog rastvaranja<sup>199</sup>.

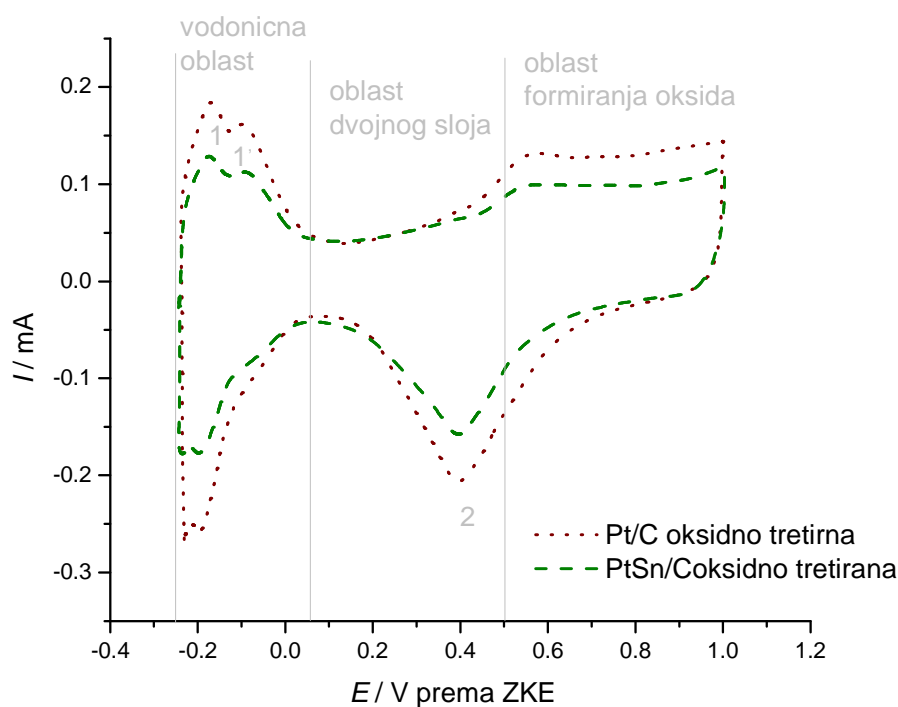
Ciklični voltamogrami za Pt/C i PtSn/C katalizatore dobijeni cikliziranjem od -0.25 do +0.4 V prema ZKE (cikliziranje do oblasti dvojnog sloja) u 0.1 M HClO<sub>4</sub> prikazani su na slici 35.



Slika 35. Ciklični voltamogrami za Pt/C i PtSn/C katalizatore dobijeni cikliziranjem u oblasti potencijala od -0.25 do 0.4 V prema ZKE (cikliziranje do oblasti dvojnog sloja) u 0.1 M HClO<sub>4</sub>, brzina cikliziranja 50 mV/s.

Kao što je već ranije istaknuto, ciklični voltamogrami pokazuju da u vodoničnoj oblasti pikovi za adsorpciju / desorpciju vodonika nisu jasno uočljivi što je posledica prisustva različitih kiseoničnih i ugljeničnih vrsta koje su se iz okoline tokom nanošenja katalizatora na podlogu adsorbovale na površini Pt/C i PtSn/C katalizatora. Vodonična oblast za Pt/C katalizator se razlikuje po količini naelektrisanja (veće struje) od PtSn/C katalizatora zbog manje količine platine na površini PtSn/C katalizatora.

Sledeći elektrohemijski tretman predstavlja cikliziranje PtSn/C i Pt/C katalizatora u oblasti potencijala -0.25 do 1.0 V prema ZKE, tj. do potencijala formiranja oksida (u daljem tekstu ovakvo elektrohemijski tretirani katalizatori biće označeni kao *oksidno tretirani*) i prikazan je na slici 36. Prilikom ovog tretmana legirani kalaj se u PtSn/C katalizatoru rastvara na potencijalima većim od 0.4 V dok bi kalaj u obliku oksida trebalo da ostane na površini (stabilan je na potencijalima većim od 0.4 V prema ZKE).



Slika 36. Ciklični voltamogrami za Pt/C i PtSn/C katalizatore u oblasti potencijala od -0.2 do +1.0 V prema ZKE (oksidno tretirani katalizatori) u 0.1 M HClO<sub>4</sub>,  $v = 50$  mV/s.

Oblast adsorpcije/desorpcije vodonika cikliziranjem u oblasti potencijala od -0.25 V do 1.0 V u 0.1 M HClO<sub>4</sub> za Pt/C i PtSn/C katalizator, od prvog ciklusa (slika 24) do postizanja stacionarnog stanja (slika 36) se razlikuje. Pikovi za jako i slabo vezani vodonik (pikovi 1 i 1' u vodoničnoj oblasti) nakon dužeg cikliziranja do 1.0 V tj. postizanja stacionarnog stanja su jasno definisani. Oblast stvaranja oksida je takođe jasno odvojena dvojnim slojem od oblasti adsorpcije/desorpcije vodonika a pikovi za oksidaciju / redukciju su jasno izraženi. Takođe se kao posledica cikliziranja do viših potencijala (1.0 V prema ZKE) vidi razlika u izgledu voltamograma u vodoničnoj oblasti u odnosu na voltamograme istih katalizatora kada su

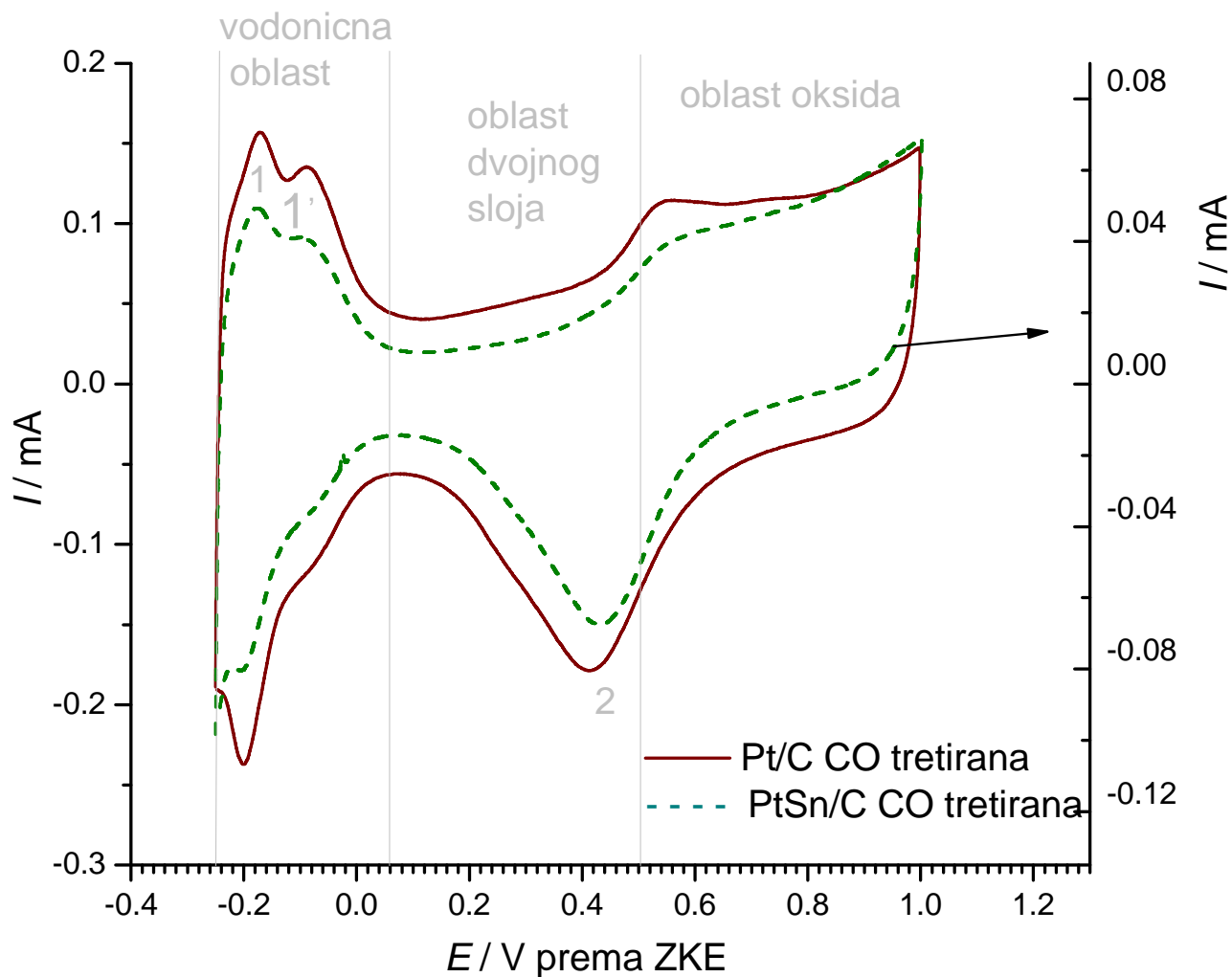


ciklizirani do 0.4 V prema ZKE. Cikliziranjem katalizatora do većih potencijala dolazi do oksidacije adsorbovanih vrsta (iz vazduha ili rastvora) na površini katalizatora pa pikovi za jako i slabo vezani vodonik postaju jasno izraženi. U tabeli 12 su prikazane vrednosti potencijala pikova za slabo i jako vezani vodonik kao i vrednost potencijala redukcionog pika za oksidno tretirane Pt/C i PtSn/C katalizatore.

Tabela 12. Vrednosti potencija pikova za slabo i jako vezani vodonik kao vrednost potencijala redukcionog pika za oksidno tretirane Pt/C i PtSn/C katalizatore.

<b>Katalizator</b>	<b>Vrednost potencijal pika 1 (V prema ZKE)</b>	<b>Vrednost potencijal pika 1 (V prema ZKE)</b>	<b>Vrednost potencijal pika 2 (V prema ZKE)</b>
Pt/C	-0.17	-0.09	0.4
PtSn/C	-0.17	-0.09	0.39

Dalji elektrohemijski tretman Pt/C i PtSn/C katalizatora odnosio se na cikliziranje u oblasti potencijala od -0.25 V do 1.0 V prema ZKE u 0.1 M HClO<sub>4</sub> rastvoru zasićenom sa CO (u daljem tekstu ovakvo elektrohemijski tretirani katalizatori biće ozanačeni kao *CO tretirani*). Ovakav elektrohemijski tretman PtSn/C katalizatora vodi ka potpunom izluživanju kalaja sa površine dok u podpovršinskim slojevima kalaj ostaje. Takva površina se u literaturi naziva *skeleton površina*<sup>202</sup>. Na slici 37 su prikazani ciklični voltamogrami za Pt/C i PtSn/C katalizatore u oblasti potencijala od -0.25 do 1.0 V prema ZKE u 0.1 M HClO<sub>4</sub> rastvoru koji su prethodno ciklizirani u u 0.1 M HClO<sub>4</sub> rastvoru zasićenom sa CO.



Slika 37. Ciklični voltamogrami za CO tretirane Pt/C i PtSn/C katalizatore u oblasti potencijala od -0.25 do + 1.0 V prema ZKE u 0.1 M HClO<sub>4</sub>; brzina cikliziranja 50 mV/s.

Vidi se da CO tretirana površina katalizatora daje ciklične voltamograme sa jasno definisanim oblastima adsorpcije/desorpcije vodonika, dvojnim slojem i oblašću stvaranja oksida. Poređenjem voltamograma oksidno tretiranih i CO tretiranih Pt/C i PtSn/C katalizatora može se uočiti da su struje za CO tretirane katalizatore manje dok je oblast dvojnog sloja (po vrednosti struja na voltamogramu) dosta šira. Vrednosti potencija pikova za slabo i jako vezani vodonik kao i vrednost potencijala redukcionog pika za CO tretirane Pt/C i PtSn/C katalizatore su date u tabeli 13.

Tabela 13. Vrednosti potencijala pikova za slabo i jako vezani vodonik kao vrednost potencijala redukcionog pika za oksidno tretirane Pt/C i PtSn/C katalizatore.

<b>Katalizator</b>	<b>Vrednost potencijal pika 1 (V prema ZKE)</b>	<b>Vrednost potencijal pika 1 (V prema ZKE)</b>	<b>Vrednost potencijal pika 2 (V prema ZKE)</b>
Pt/C	-0.17	-0.08	0.37
PtSn/C	-0.17	-0.08	0.39

Elektrohemijski aktivna površina katalizatora je izračunata putem oksidacije  $\text{CO}_{\text{ads}}$ . Nakon adsorbovanja,  $\text{CO}_{\text{ads}}$  je oksidovan tokom jednog ciklusa pri brzini skeniranja od 50 mV/s i rezultai su prikazani u tabeli 14. Realna površina je dobijena izračunavanjem količine naelektrisanja iz CO voltamograma uzimajući da je za oksidaciju CO monosloja potrebno  $420 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ .

Tabela 14. Aktivna površina katalizatora izračunata putem elektrohemije oksidacije adsorbovanog CO.

<b>Katalizator</b>	<b>Cikliziran do 0.4 V u 0.1 M HClO<sub>4</sub> tretiran do oblasti dvojnog sloja</b>	<b>Cikliziran do 1 V u 0.1 M HClO<sub>4</sub> oksidno tretiran</b>	<b>Cikliziran do 1 V u 0.1 M HClO<sub>4</sub> + COCO tretiran</b>
Pt/C	2.4 cm <sup>2</sup>	2.0 cm <sup>2</sup>	1.5 cm <sup>2</sup>
PtSn/C*	1.4 cm <sup>2</sup>	1.3 cm <sup>2</sup>	0.8 cm <sup>2</sup>

\*Pošto se CO adsorbuje samo na platini<sup>65</sup>, aktivna površina za PtSn/C katalizator se odnosi samo na površinu platine u katalizatoru.

Na osnovu dobijenih vrednosti za aktivnu površinu može se videti da usled elektrohemijskog tretiranja dolazi do smanjenja elektrohemijски aktivne površine Pt/C i PtSn/C katalizatora. Ovo smanjenje može da se objasni analizom morfologije površine katalizatora i promenama koje na njoj nastaju usled elektrohemijskog tretmana. Prema opšte prihvaćenom stavu, kao model platinske nanočestice uzima nanočestica sastavljena od (111) i (100) ravni kao i (110) uglova i ivica<sup>180,203</sup>. Takođe je STM-om detektovano da se na površini niskoindeksnih monokristala platine nalaze površinska ostrva tj. sitni defekti monoatomske

visine koji u proseku sadrže oko pet neuređenih atoma platine (veličina ostrva oko 1.5 nm)<sup>204</sup>. Elektrohemijским tretiranjem površine katalizatora tj. cikliziranjem do određenih vrednosti potencijala dolazi do difuzije atoma platine po površini i rasta platinskih ostrva<sup>205,206</sup> ili u slučaju cikliziranja u elektrolitu zasićenom sa CO do još izraženijih morfoloških promena kao što su formiranje stepenika, izduženih ostrva i stepenastih ivica<sup>193</sup>. Ovakav opis površine katalizatora se može primeniti i na sintetizovane Pt/C i PtSn/C katalizatore. Naime, smanjenje elektrohemijски aktivne površine sintetizovanih Pt/C i PtSn/C katalizatoranakon cikliziranja do različitih oblasti potencijala ili u rastvoru zasićenim sa CO može biti posledica sličnih morfoloških promena tj. difuzije atoma platine i rasta površinskih platinskih ostrva (u slučaju dvojni sloj tretiranih ili oksidno tretiranih katalizatora) kao i formiranja stepenica i ivica u slučaju CO tretiranih katalizatora. Međutim ovakve promene morfologije površine ne mogu značajno da smanje elektrohemijски aktivnu površinu kao što je to slučaj kod oksidno tretiranih ili CO tretiranih katalizatora. Cikliziranje do potencijala od 1 V ili više može da izazove migraciju čestica i njihovo stapanje i aglomeraciju<sup>206-208</sup> kao i da izazove rastvaranje atoma platine sa površine<sup>209,210</sup>. U uslovima produženog cikliziranja može da dođe do smanjenja aktivne površine katalizatora za čak 50 % i to kao posledica odlepljivanja celih čestica od podloge, njihovog rastvaranja u elektrolitu ali bez ponovne depozicije<sup>210</sup>. Uzimajući u obzir sve ove činjenice, može se zaključiti da se smanjenje elektrohemijски aktivne površine Pt/C i PtSn/C katalizatora kada su elektrohemijски tretirani do oblasti dvojnog sloja uglavnom dešava zbog smanjenja broja manjih Pt ostrva i rasta većih ostrva. Ako se elektrohemijско tretiranje nastavi do oblasti formiranja oksida smanjenje elektrohemijски aktivne površine je još veće zbog dodatne aglomeracije čestica i u određenoj meri rastvaranja platine. Cikliziranje katalizatora u rastvoru zasićenim sa CO još značajnije smanjuje površinu pre svega zbog pojačanog rastvaranja platine i odvajanja celih čestica platine tokom oksidacije jako vezanog CO. Povećanje naelektrisanja dvojnog sloja kod ovih katalizatora (slika 26) govori u prilog ovoj pretpostavci. Naime, ugljenik je manje prekriven Pt česticama, pa su i struje u dvojnomo sloju na voltamogramima veće.

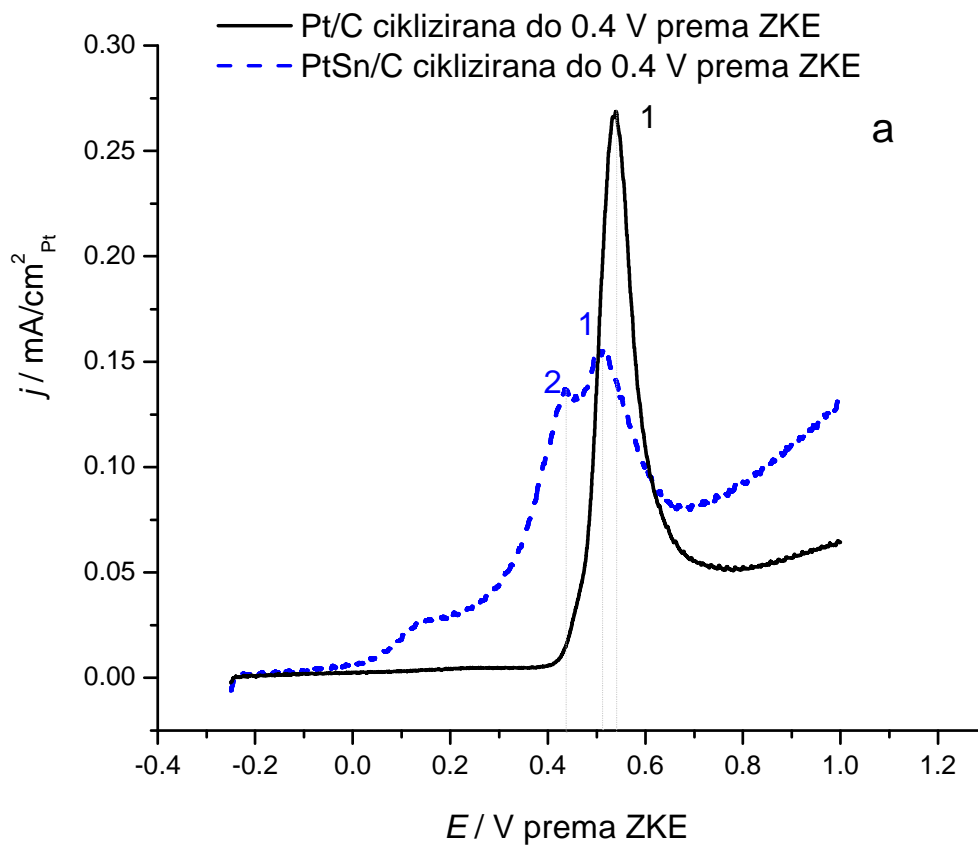
Kod PtSn/C katalizatora do dodatnog smanjenja elektrohemijски aktivne površine dolazi pored gore opisanih pojava i usled rastvaranja kalaja. Međutim kada se katalizator tretira do oblasti dvojnog sloja ne dolazi do rastvaranja kalaja pa zbog toga nema izraženijeg smanjenja površine. Iz tabele 12 možemo da vidimo da realna površina PtSn/C katalizatora koji je tretiran

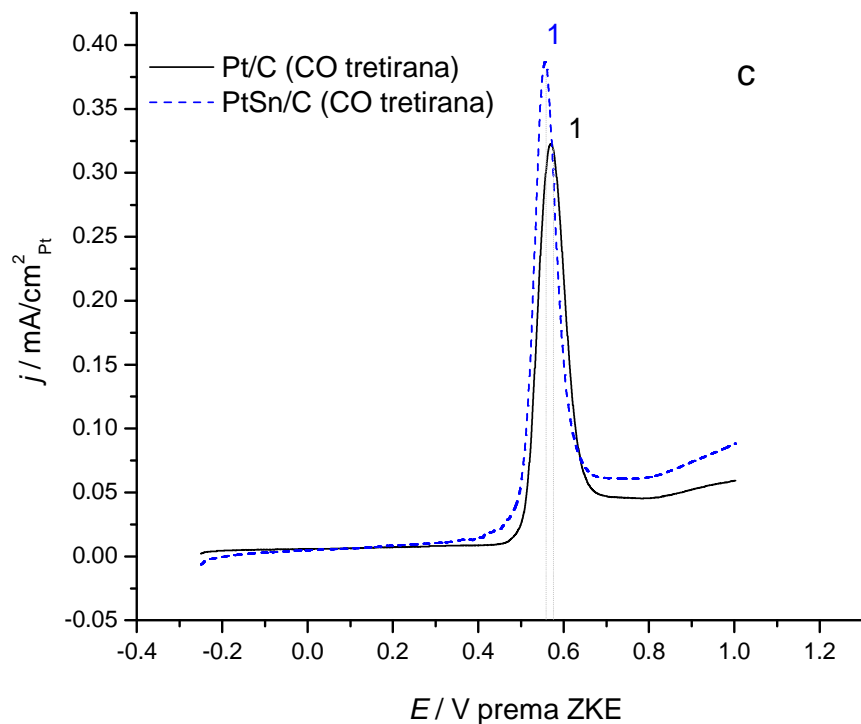
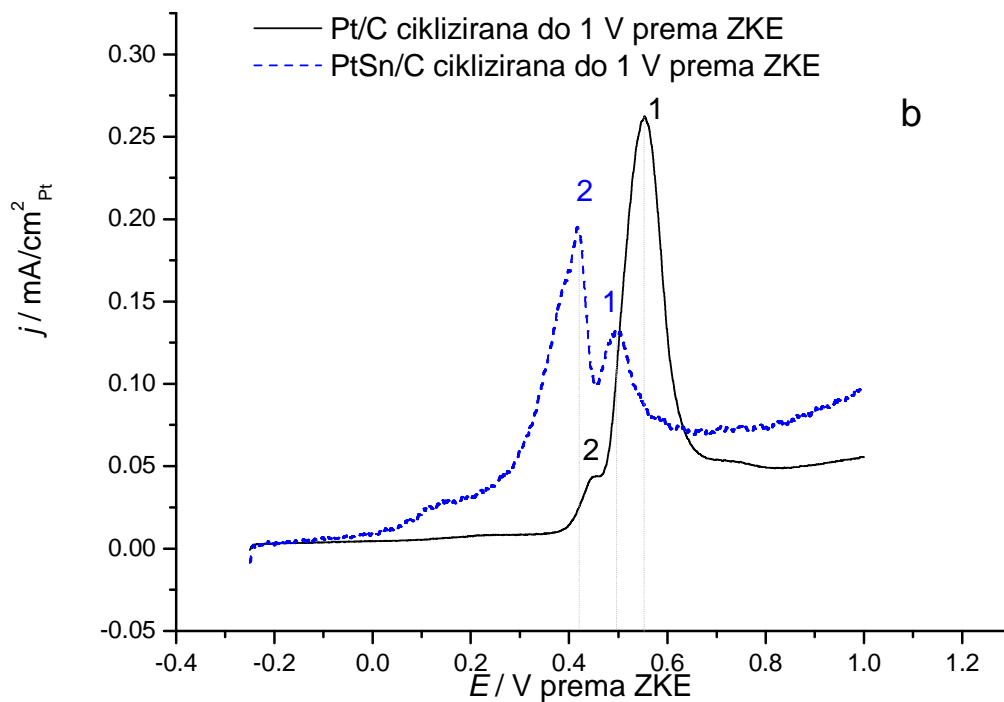
do oblasti dvojnog sloja predstavlja 58% realne površine Pt/C katalizatora i ove vrednosti se dobro slažu sa rezultatima dobijenih EDX analizom PtSn/C katalizatora (tabela 4). Kada se PtSn/C katalizator tretira na višim potencijalima (oksidno tretirana površina) dolazi do rastvaranja kalaja pa bi trebalo da se njegova površina povećava. Analiziranjem podataka iz tabele 12 može da se vidi samo delimično povećanje površine katalizatora koji je oksidno tretiran jer elektrohemijski aktivna površina PtSn/C katalizatora predstavlja 65% elektrohemijski aktivne površine Pt/C katalizatora tretiranog na isti način umesto 58% kao što je to slučaj sa dvojni sloj tretiranim PtSn/C katalizatorom. To se i može očekivati s obzirom da PtSn/C katalizator ima samo oko 15% legiranog kalaja i on se rastvara tokom cikliziranja na višim potencijalima dok je ostatak kalaja u značajnoj meri u obliku oksida koji ostaje na površini. Tokom cikliziranja PtSn/C katalizatora do oblasti stvaranja oksida i rastvaranja kalaja iz katalizatora, prikupljan je rastvor u kome je katalizator cikliziran da bi se uradila ICP-MS analiza rastvora na kalaj. Naime, tokom cikliziranja 0,1 M HClO<sub>4</sub> rastvor u kome je katalizator tretiran uziman je iz elektrohemijske ćelije i analiziran ICP-MS analizom radi detekcije rastvorenog kalaja, a nov rastvor 0,1 M HClO<sub>4</sub> ubacivan u elektrohemijisku ćeliju. Postupak je ponavljan sve dok je ovom analizom rastvora kalaj mogao biti detektovan tj. sve do postizanja ravnotežnog stanja nakon čega kalaj nije mogao biti detektovan jer je u potpunosti izlužen sa površine PtSn/C katalizatora. Iz voltamograma dobijenog za oksidaciju adsorbovanog CO (slika 38) opisanom u narednom poglavlju, može se videti da se kod oksidno tretiranog katalizatora uočava prisustvo kalaja što ukazuje na to da je legirani kalaj rastvoren ali da je na površini katalizatora i dalje prisutan kalaj u obliku oksida. Promena elektrohemijski aktivne površine u ovom slučaju je prouzrokovana udruženim delovanjem aglomeracije čestica i rastvaranja kalaja. Rastvaranje kalaja je još izraženije tokom elektrohemijskog tretiranja katalizatora u rastvoru zasićenim sa CO zbog toga što se cikliziranjem katalizatora u ovom rastvoru menja tj. još više deformiše njegova površina. Naime ovakvim tretiranjem PtSn/C katalizatora trebalo bi da se dobije skeleton površina. Po Markoviću i saradnicima<sup>199</sup> skeleton površina se dobija kada se sa površine Pt-M katalizatora rastvore atomi metala M i na površini ostane samo Pt. Nakon ovog tretmana oksidacija adsorbovanog CO sa površine CO tretiranog PtSn/C katalizatora i pokazuje prisustvo samo Pt na površini. Dalje restrukturiranje površine nakon rastvaranja kalaja vodi ka nastajanju skeleton površine. Literaturni podaci potvrđuju da se legiranjem platine snižava njen hemijski potencijal tj. povećava njen potencijal rastvaranja<sup>209</sup>. Međutim, usled rastvaranja metala koji se legira sa

platinom ( u našem slučaju - kalaja), doći će do smanjenja potencijala rastvaranja platine tj. njenog delimičnog rastvaranja sa površine katalizatora. Kao posledica toga dolazi do izraženije degradacije katalizatora i još značajnijeg gubitka elektrohemijski aktivne površine kada je CO tretirani katalizator u pitanju.

### 3.3.2. Elektrohemijska karakterizacija tretiranih PtSn/C katalizatora oksidacijom adsorbovanog CO

Na slici 38 prikazana je oksidacija adsorbovanog CO na Pt/C i PtSn/C katalizatorima pri različitim uslovima tretiranja.





Slika 38. Oksidacija adsorbovanog CO za Pt/C i PtSn/C katalizatore a) ciklizirani do 0.4 V prema ZKE b) ciklizirani do 1 V prema ZKE, c) CO tretirani u 0.1 M HClO<sub>4</sub>,  $v = 50$  mV/s.

Kriva oksidacije adsorbovanog CO na Pt/C površini je predstavljena oštrim pikom na ~ 0.55 V prema ZKE (pik 1) dok potencijal početka oksidacije zavisi od morfologije površine. Cikliziranjem do 0.4 V prema ZKE, slično kao na netretiranom Pt/C katalizatoru početak oksidacije je na oko 0.45 V prema ZKE. Na Pt/C katalizatoru koji je tretiran do 1 V prema ZKE oksidacija CO počinje na najnegativnijem potencijalu u odnosu na sve ostale površine tj. na ~ 0.4 V prema ZKE. Takođe se može uočiti i mali pred-pik na potencijalu od 0.45 V prema ZKE. Kada se isti katalizator tretira u rastvoru zasićenim sa CO javlja se pomeraj pika ka pozitivnijim potencijalima (pomeraj za približno 0.1 V). Za Pt/C katalizator tretiran do oblasti dvojnog sloja pik je pozicioniran na potencijalima između pikova za oksidno i CO tretirani katalizator.

Oksidacija CO na Pt/C katalizatoru prati Langmuir – Hinshelwood- ov mehanizam reakcije. Po ovom mehanizmu defekti na površini su lako dostupni za adsorbciju katalitički aktivnog OH za koji se zna da učestvuje u oksidativnom uklanjanju CO<sup>41,46,211</sup>. Cikliziranjem do potencijala stvaranja oksida dolazi do migracije i sjedinjavanja čestica u aglomerate a samim tim i povećanja površinskih defekata kao što su stepenice, mesta dodira (sudara) zrna i dr. Iz voltamograma za CO oksidaciju kod oksidno tretiranog Pt/C katalizatora mogu se uočiti dva pika koja se u literaturi opisuju kao dva načina smeštanja CO i dva tipa OH<sup>41,211</sup>. Prvi tip je povezan sa Pt aglomeratima (na voltamogramu za oksidaciju CO je to prvi strujni maksimum, tj. pred-pik) dok je drugi tip vezan za izolovene Pt čestice (na voltamogramu za oksidaciju CO je to drugi strujni maksimum). Kod Pt/C katalizatora koji je elektrohemijski tretiran u oblasti dvojnog sloja vidi se prisustvo samo pika na višim potencijalima što odgovara postojanju manjih izolovanih čestica na ovako tretiranoj površini katalizatora. Manje pojedinačne čestice imaju manji broj defekata i predpostavlja se da njihova ograničena veličina indukuje promene u njihovoj elektronskoj strukturi što vodi ka povećavanju CO i kiseoničnih energija vezivanja pa samim tim i sporijoj kinetici oksidacije CO<sup>41</sup>. Kod Pt/C katalizatora koji elektrohemijski tretiran u rastvoru zasićenim sa CO usled rastvaranja platine dolazi do smanjenja broja izolovanih čestica kao i smanjenja broja defekata pa je samim tim i potencijal oksidacije CO je najpozitivniji.

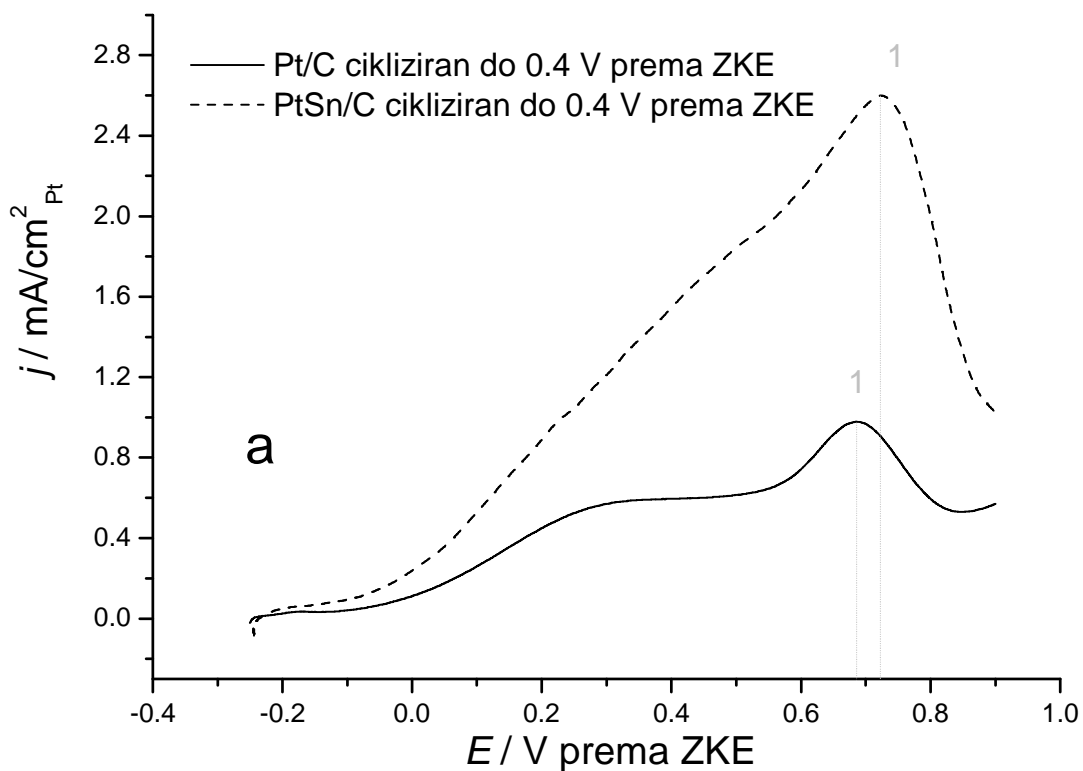
Sa slike 38 a i b i c vidimo da PtSn/C katalizatori oksidno tretirani kao i tretirani u oblasti dvojnog sloja imaju za oko 0.4 V negativniji potencijal početka oksidacije CO u odnosu Pt/C katalizator ekvivalentno elektrohemijski tretiran. Na ovakvim površinama se CO oksiduje u širokoj oblasti potencijala (od + 0.0 do 0.7 V prema ZKE) a na voltamogramima se uočavaju dva

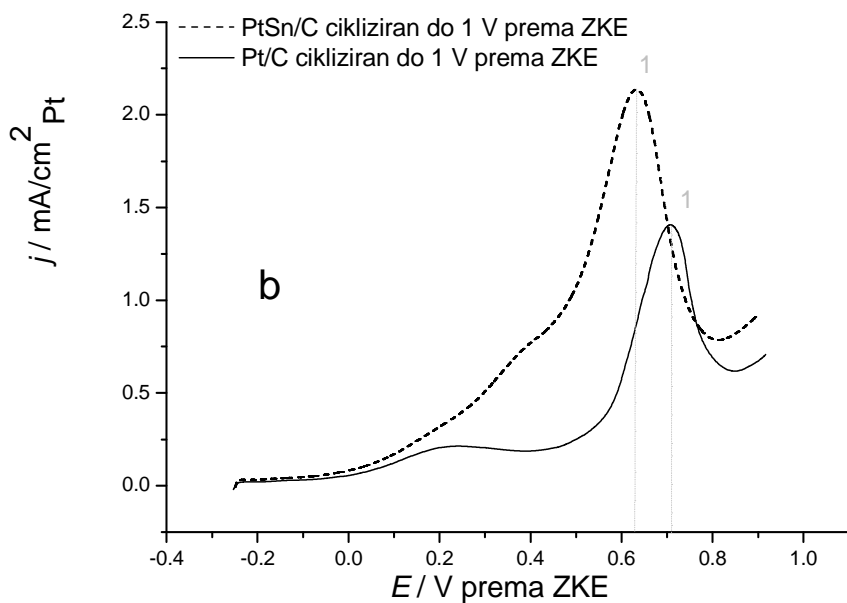
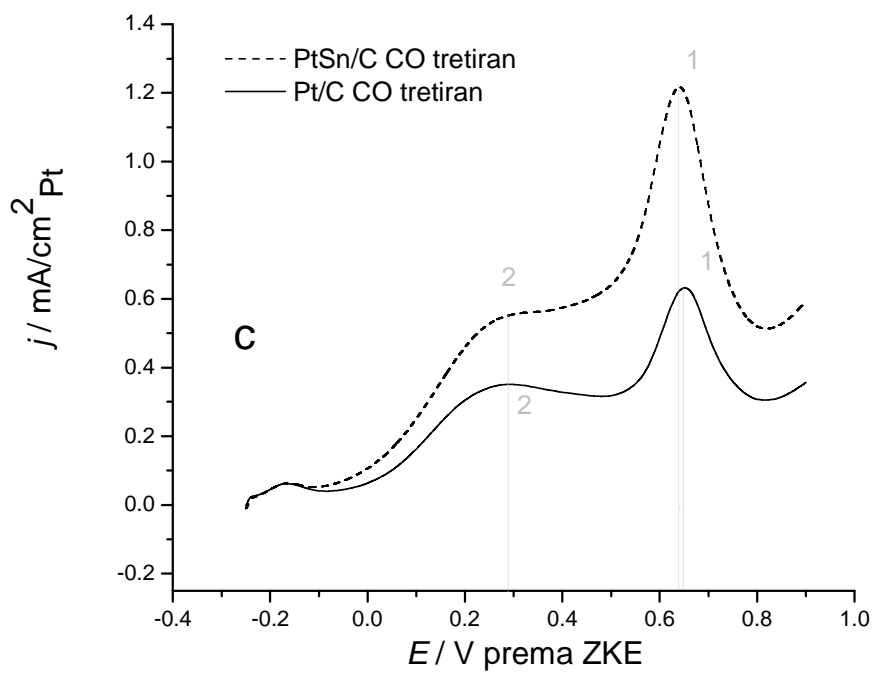


prevoja, jedan na negativnijem potencijalu koji odgovara oksidaciji  $\text{CO}_{\text{ads}}$  na Pt-Sn fazi i drugi na pozitivnijem potencijalu koji odgovara oksidaciji  $\text{CO}_{\text{ads}}$  na Pt fazi ( za 50 mV je negativniji potencijal u odnosu na čist Pt/C katalizator). Dok su kod PtSn/C katalizatora koji je elektrohemijski tretiran do oblasti dvojnog sloja prevoji na piku za oksidaciju CO vrlo blago izraženi, kod PtSn/C katalizatora koji je elektrohemijski tretiran do oblasti oksida jasno su uočljiva dva pika verovatno zbog toga što se tretiranjem na višim potencijalima kalaj rastvara, pa se samim tim povećava udeo Pt faze. PtSn/C katalizator koji je elektrohemijski tretiran do oblasti dvojnog sloja ima visok sadržaj kalaja kako u obliku oksida  $\text{SnO}_2$  tako i u obliku legiranog  $\text{Pt}_3\text{Sn}$ , dok PtSn/C katalizator koji je elektrohemijski tretiran do oblasti formiranja oksida ima samo kalaj u obliku  $\text{SnO}_2$ . Doprinos povećanoj aktivnosti oksidno tretiranih katalizatora naročito na nižim potencijalima daje prisutni  $\text{SnO}_2$  koji je blisko povezan sa nelegiranom platinom slično PtSn/C katalizatoru opisanom literaturi<sup>212</sup>. Zajednička interakcija Pt i  $\text{SnO}_2$  vodi do povećanja aktivnosti za oksidaciju CO što takođe potvrđuju brojni literaturni podaci<sup>196,200,213,214</sup>. Usled značajne razlike između elektronegativnosti Sn i Pt, platina može da povuče elektrone kalaja što potvrđuje i XPS analiza<sup>215</sup>. Takav transfer naelektrisanja ka platini vodi do slabije adsorpcije CO i OH jer je došlo do povećane elektronske gustine oko Pt ostrva. Sa druge strane, na kalaju se ne vezuje CO ali se vezuje OH i to na nižim potencijalima u odnosu na Pt<sup>65</sup> zbog čega se i početak oksidacije CO dešava na nižim potencijalima tj. na potencijalima na kojima se OH na kalaju adsorbuje<sup>216</sup>. Ovakvo povećanje aktivnosti PtSn/C katalizatora bilo da ima oksid kalaja ili legirani kalaj, u literaturi se objašnjava bi-funkcionalnim mehanizmom i elektronskim efektom. Kada se posmatra PtSn/C katalizator koji je elektrohemijski tretiran u rastvoru zasićenim sa CO (koji ima skelet površinu) vidimo da on ima jedan oštar pik za oksidaciju CO kao i isto tretirani Pt/C katalizator. To je zbog toga što se na površini ovako tretiranog PtSn/C katalizatora nalazi samo platina dok je kalaj jedino u podpovršinskim slojevima. Iz tog razloga na oksidaciju CO uticaj ima samo elektronski efekat kalaja i on pomera potencijal početka oksidacije CO za oko 50 mV negativnije u odnosu na isto tretirani Pt/C katalizator.

### 3.3.3. Oksidacija mravlje kiseline na tretiranim katalizatorima

Oksidacija mravlje kiseline je ispitivana na Pt/C i PtSn/C katalizatorima koji su predhodno elektrohemijski tretirani u 0.1 M HClO<sub>4</sub> do: 0.4 V prema ZKE (oblast dvojnog sloja), do 1 V prema ZKE (oblast formiranja oksida) i ciklizirani do 1 V prema ZKE u rastvoru 0.1 M HClO<sub>4</sub> zasićenim sa CO (CO tretirani). Na slici 39 su prikazani polazni anodni voltamogrami oksidacije 0.5 M HCOOH u 0.1M HClO<sub>4</sub> za različito elektrohemijski tretirane Pt/C i PtSn/C katalizatore. Zbog rastvaranja kalaja na potencijalima većim od 0.4 V prema ZKE, reakcija oksidacije mravlje kiseline biće posmatrana u užoj (0.4 V) i široj oblasti potencijala (0.8 V).





Slika 39. Potenciodinamičke krive oksidacije 0.5 M HCOOH u 0.1M HClO<sub>4</sub>, brzina promene potencijala  $v = 50$  mV/s za Pt/C i PtSn/C katalizatore a) tretirane do oblasti dvojnog sloja, b) tretirane do oblasti formiranja oksida i c) CO tretirane.

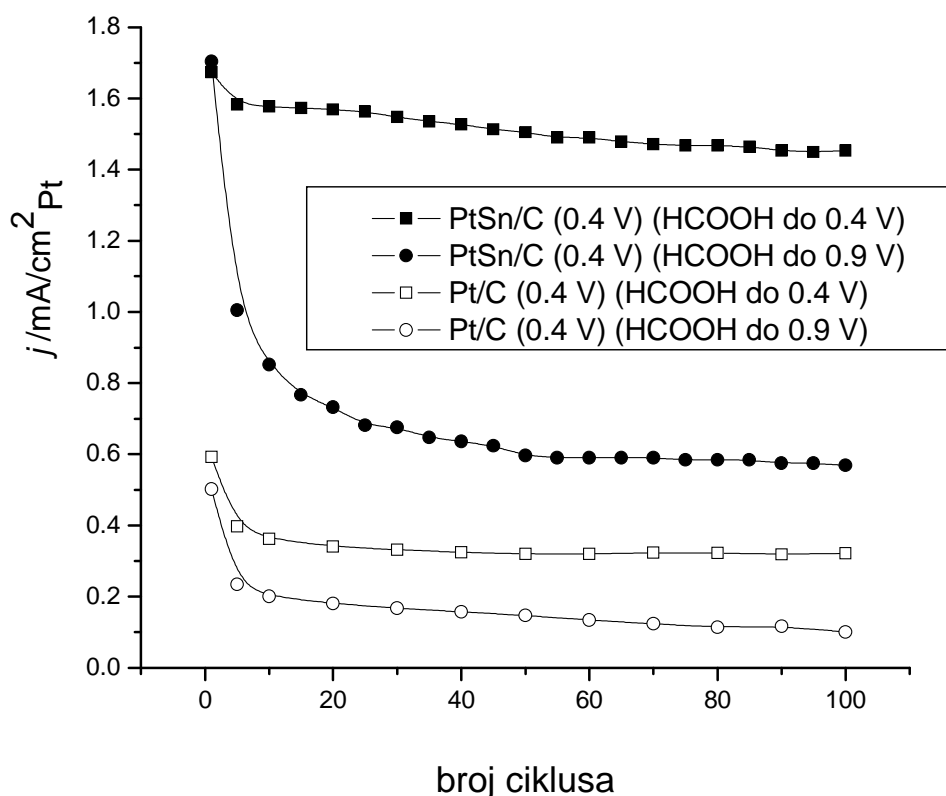
Sintetizovani Pt/C katalizator koji je cikliziran do oblasti dvojnog sloja pokazuje najveću aktivnost za oksidaciju mravlje kiseline i njegove struje oksidacije su oko tri puta veće u nižoj oblasti potencijala u odnosu na Pt/C katalizatore koji su tretirani do oblasti formiranja oksida ili CO tretirani. Početak potencijala oksidacije kod ovog katalizatora je pomeren za oko 100 mV negativnije u odnosu na Pt/C katalizator tretiran do oblasti formiranja oksida i 50 mV negativnije u odnosu na CO tretirani Pt/C katalizator.

Ovako povećana aktivnost oksidacije mravlje kiseline na nižim potencijalima oksidacije posledica su uticaja morfologije površine kinetiku reakcije<sup>217</sup>. Dobijeni rezultati ukazuju na to da je u toku oksidacije mravlje kiseline najmanje trovanje sa CO na Pt/C katalizatoru koji je tretiran do oblasti dvojnog sloja tj. da je povećana oksidacija mravlje kiseline direktnim putem. Pt/C katalizator koji se tretira do oblasti dvojnog sloja ima odvojene čestice sa manjim brojem defekata. Cikliziranjem ovog katalizatora preko 1 V prema ZKE dolazi do promene morfologije površine jer dolazi do sjedinjavanja i aglomeracije Pt čestica pa broj defekata raste. Takva površina se lakše truje sa CO i manje je aktivna za oksidaciju mravlje kiseline odnosno početak oksidacije kasni i struje oksidacije su u niskim oblastima potencijala manje u odnosu na Pt/C katalizator tretiran do oblasti dvojnog sloja. To znači da je oksidacija mravlje kiseline otežana direktnim putem. Pt/C katalizator koji je pre oksidacije mravlje kiseline elektrohemijski tretiran u 0.1 M HClO<sub>4</sub> zasićenim sa CO tj. CO tretiran treba da ima najmanji broj defekata na pojedinačnim česticama i njegova tolerancija na trovanje sa CO<sub>ads</sub> je najbolja. Međutim aktivnost ovog Pt/C katalizatora za oksidaciju mravlje kiseline je bliža aktivnosti Pt/C katalizatora tretiranog do oblasti formiranja oksida nego Pt/C katalizatora tretiranog do oblasti dvojnog sloja. Iako je potencijal početka oksidacije mravlje kiseline na CO tretiranom Pt/C katalizatoru sličan kao i kod Pt/C katalizatora tretiranog do oblasti dvojnog sloja i favorizovan direktan put oksidacije, struje oksidacije u ovoj oblasti potencijala su ipak niže nego kod Pt/C katalizatora tretiranog u oblasti dvojnog sloja. Može se zaključiti da je smanjena aktivnost CO tretiranog katalizatora takođe posledica promene morfologije površine katalizatora jer se prilikom tretiranja katalizatora u rastvoru zasićenom sa CO na površini katalizatora platina sa površine katalizatora rastvara i smanjuje se broj pojedinačnih izolovanih čestica.

PtSn/C katalizatori (tretirani do oblasti dvojnog sloja, oksidno tretirani i CO tretirani) imaju veću aktivnost za oksidaciju mravlje kiseline u odnosu na Pt/C katalizatore tretirane na isti način. PtSn/C katalizator koji je tretiran u oblasti dvojnog sloja pokazuje najveću aktivnost za

oksidaciju mravlje kiseline u odnosu na ostale PtSn/C katalizatore. Reakcija oksidacije ide preko dvostrukog mehanizama ali do sada u literaturnim podacima<sup>218,219</sup> nije zabeleženo konstantno povećanje struje bez dostizanja platoa. Struje oksidacije kod PtSn/C katalizatora koji je tretiran u oblasti dvojnog sloja za oblast potencijala na kojima se javlja plato kod Pt/C katalizatora (tretiranog na isti način) su tri puta veće u odnosu na Pt/C katalizator. U ovakvom PtSn/C katalizatoru kalaj je prisutan kako u podpovršinskim slojevima tako i na površini katalizatora i nalazi se kao legirani kalaj ili kalaj u obliku oksida. Zbog takve morfologije katalizatora doprinos kalaja na reakciju oksidacije mravlje kiseline ogleda kao doprinos putem bifunkcionalnog i elektronskog efekta.

Na slici 40 je prikazan test stabilnosti površine prilikom oksidacije mravlje kiseline za Pt/C i PtSn/C katalizatore koji su tretirani do oblasti dvojnog sloja. Praćena je stabilnost u dve oblasti potencijala oksidacije mravlje kiseline: do 0.4 V i do 0.9 V prema ZKE i to kao zavisnost gustine struje sa brojem ciklusa.



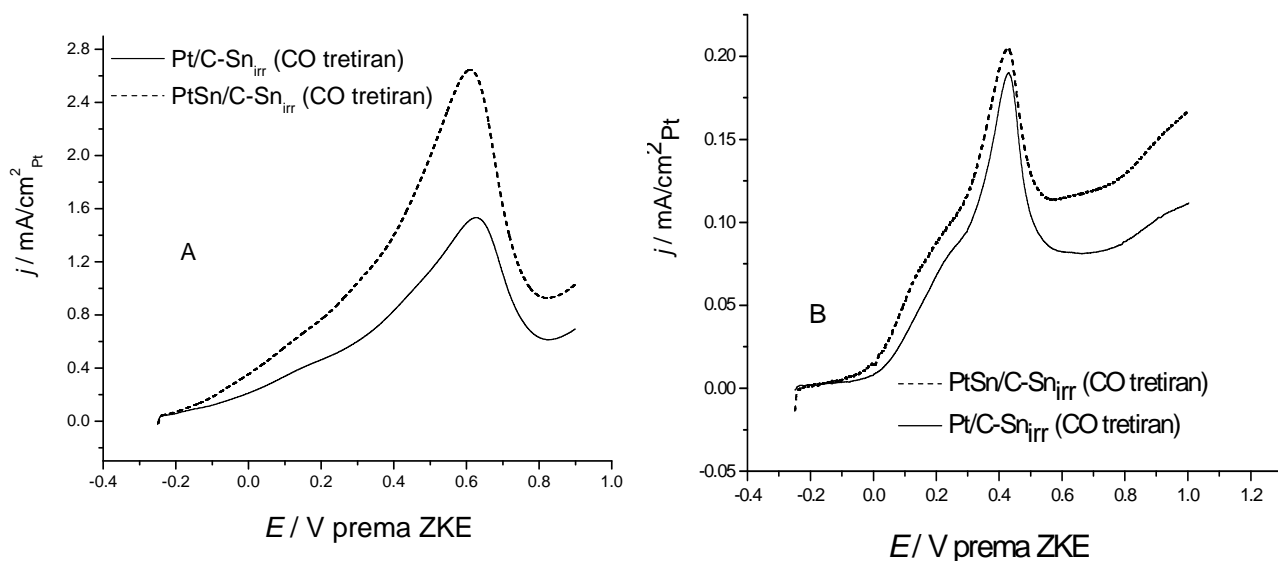
Slika 40. Test stabilnosti za Pt/C i PtSn/C katalizatore u 0.1M HClO<sub>4</sub>+ 0.5 M COOH, brzina promene potencijala  $v = 50$  mV/s, gustine struje su za potencijal 0.4 V prema ZKE.

Stabilnost površine katalizatora koji su tretirani do oblasti dvojnog sloja je bolja kada se katalizator ciklizira u užoj oblasti potencijala (do 0.4 V) jer se pri ovakvim uslovima struje blago smanjuju tokom cikliziranja. Struje za PtSn/C katalizator su veće u odnosu na Pt/C katalizator kada se reakcija oksidacije mravlje kiseline posmatra u uskoj oblasti potencijala (do 0.4 V) i nakon velikog broja ciklusa one ostaju i dalje visoke s obzirom da se njihova vrednost smanji za manje od 15 %. Ako se reakcija oksidacije mravlje kiseline posmatra u široj oblasti potencijala (do 0.9 V) zbog rastvaranja kalaja struje PtSn/C katalizatora se naglo smanjuju i nakon izvesnog vremena se stabilizuju na vrednost koja je 35 % od početne. Čak i te manje vrednosti jačine struje za PtSn/C katalizator su veće u odnosu na Pt/C katalizator tretiran pod istim uslovima. Ovo ukazuje na činjenicu da je još uvek određena količina kalaja prisutna na površini i utiče na povećanje aktivnosti za oksidaciju mravlje kiseline.

Kada se PtSn/C katalizator elektrohemijski tretira do oblasti oksida, njegov ciklični voltamogram za oksidaciju mravlje kiseline ima sličan oblik kao i katalizator koji je elektrohemijski tretiran do oblasti dvojnog sloja ali je njegova aktivnost značajno manja, naročito u nižoj oblasti potencijala. Usled elektrohemijskog tretiranja do oblasti stvaranja oksida dolazi do rastvaranja legiranog kalaja na površini katalizatora tj. povećanja Pt domena pa je uticaj kalaja na kinetiku reakcije oksidacije mravlje kiseline smanjen. Ovako elektrohemijski tretiran PtSn/C katalizator ima bolju aktivnost nego Pt/C katalizator tretiran na isti način i to naročito na većim potencijalima. Povećana aktivnost u odnosu na Pt/C katalizator posledica je uticaja legiranog kalaja iz podpovršinskih slojeva kao i kalaja u obliku oksida na površini katalizatora na kinetiku reakcije oksidacije mravlje kiseline. Stabilnost oksidno tretiranog PtSn/C katalizatora tokom produženog cikliziranja do 0.9 V prema ZKE je bolja nego kod PtSn/C katalizatora koji je tretiran do oblasti dvojnog sloja a razlog povećane stabilnosti takođe leži u činjenici da oksidno tretirana površina katalizatora sadrži atome kalaja samo u formi oksida dok se legirani kalaj rastvara na potencijalima većim od 0.4 V. Tretiranjem PtSn/C katalizatora u 0.1 M HClO<sub>4</sub> zasićenim sa CO dobijamo površinu katalizatora koja ima samo atome platine. Dokaz za to je kvalitativno sličan voltamogram Pt/C i PtSn/C katalizatora elektrohemijski tretiranih na isti način (CO tretirani). Atomi kalaja su prisutni samo u podpovršinskim slojevima katalizatora i na kinetiku oksidacije mravlje kiseline utiču elektronskim putem jer menjaju energiju vezivanja CO i OH vrsta u nastalih u toku reakcije i taj efekat je pozitivan. Na osnovu dobijenih rezultata se može zaključiti da PtSn/C katalizator ima povećanu aktivnost za oksidaciju mravlje kiseline u

odnosu na Pt/C katalizator koji je tretiran na isti način, čak i kada je kalaj prisutan samo u slojevima pod površinom.

U cilju daljeg ispitivanja uticaja kalaja kada je prisutan samo na površini katalizatora, ispitivana je reakcija oksidacije mravlje kiseline na Pt/C katalizatoru koji je CO tretiran a zatim modifikovan kalajem koji je ireverzibilno adsorbovan na površini. Korišćen je Pt/C katalizator CO tretiran kako bi se uporedila njegova aktivnost nakon adsorbicije kalaja sa aktivnošću PtSn/C katalizatora sa skeleton površinom jer je na takvoj površini platina na sličan način modifikovana kalajem. Stepen pokrivenosti površine katalizatora sa kalajem je 0.46 za Pt/C katalizator na kome je adsorbovan Sn i 0.48 za PtSn/C katalizator sa skeleton površinom koji je modifikovana ireverzibilno adsorbovanim kalajem. Na slici 40 je prikazana A) oksidacija mravlje kiseline i B) oksidacija CO na Pt/C i PtSn/ katalzatoru koji su CO tertirani i kalajem modifikovani (Pt/C-Sn<sub>irr</sub> i PtSn/C-Sn<sub>irr</sub>).



Slika 41. A) potenciodinamička kriva za oksidaciju 0.5 M HCOOH u 0.1 M HClO<sub>4</sub> na CO modifikovanim Pt/C i PtSn/C katalizatorima na kojima je adsorbovan Sn, B) oksidacija CO<sub>ads</sub> u 0.1M HClO<sub>4</sub> na CO modifikovanim Pt/C i PtSn/C katalizatorima na kojima je adsorbovan Sn, brzina promene potencijala  $v = 50$  mV/s.

Može se videti da oksidativno uklanjanje  $\text{CO}_{\text{ads}}$  na modifikovanim Pt/C-Sn<sub>irr</sub> i PtSn/C-Sn<sub>irr</sub> katalizatorima počinje na nižim potencijalima nego kod PtSn/C katalizatora koji su tertirani do oblasti dvojnog sloja ili do oblasti oksida (slika 38 b i 38 c). Kriva oksidacije adsorbovanog CO ima širok pik sa maksimumom na istoj vrednosti potencijala na kome se javlja pik za Pt-Sn fazu kod dvojni sloj tertiranog i oksidno tretiranog PtSn/C katalizatora. I ovde se raniji početak oksidacije CO na ovako modifikovanim katalizatorima može objasniti bifunkcionalnim mehanizmom u kome se OH vrste adsorbuju na kalaju na nižim potencijalima i reaguju sa CO koji je adsorbovan na okolnim Pt atomima. Bolja aktivnost PtSn/C-Sn<sub>irr</sub> katalizatora u odnosu na Pt/C-Sn<sub>irr</sub> može se objasniti elektronskim efektom kalaja koji je prisutan u slojevima ispod površine. Slično kao i kod ostalih PtSn/C katalizatora sa kalajem na površini, oksidacija mravlje kiseline ide i direktnim i paralelnim putem, ali bez dostizanja platoa. Kalajem modifikovani katalizator PtSn/C sa skeleton površinom (PtSn/C-Sn<sub>irr</sub>) ima bolju aktivnost u odnosu na Pt/C-Sn<sub>irr</sub> katalizator i posledica je elektronskog efekta kalaja u slojevima ispod površine katalizatora<sup>220</sup>. U poređenju sa svim ispitivanim površinama PtSn/C-Sn<sub>irr</sub> ima najbolju aktivnost za oksidaciju mravlje kiseline. Početak oksidacije je na potencijalu -0.2 V prema ZKE pri čemu je i maksimumom pika pomeren ka nižim potencijalima u odnosu na ostale katalizatore. Tako povećana aktivnost za oksidaciju mravlje kiseline kod katalizatora sa ireverzibilno adsorbovanim kalajem na površini može se objasniti ne samo bifunkcionalnim mehanizmom i elektronskim efektom već i optimalnom dekoracijom Pt ostrva sa adsorbovanim kalajem (Sn<sub>irr</sub>) na površini.

Svi prikazani rezultati ukazuju na to da kalaj ima pozitivan efekat na reakciju oksidacije mravlje kiseline i oksidaciju CO, bilo da je legiran ili u obliku oksida u platinskom katalizatoru. Pozitivan efekat se pre svega ogleda u sprečavanju nagomilavanja CO na površini koji kao nepoželjni intermedijer u paralelnom putu oksidacije mravlje kiseline blokira platinske atome i zbog toga struje oksidacije ne ulaze u plato već konstantno rastu dok ne postignu svoj maksimum na visokim potencijalima. Takovo značajno poboljšanje aktivnosti se postiže na višim potencijalima iako je na takvoj površini oksidativno uklanjanje  $\text{CO}_{\text{ads}}$  već na nižim potencijalima. Slična paradoksalna situacija se pronalazi i u literaturnim podacima<sup>70</sup>: uočena je velika katalitička aktivnost Pt<sub>3</sub>Sn legure za oksidaciju  $\text{CO}_{\text{ads}}$  ali slaba katalitička aktivnost za oksidaciju metanola u kome se CO javlja kao međuprodukt u toku reakcije oksidacije odnosno i u ovoj reakciji on je ometajući intermedijer. Prema ovim autorima koji su ovu pojavu uočili značajna količina adsorbovanog CO se oksiduje na nižim potencijalima na Pt-Sn fazi (na



voltamogramu oksidacije CO to je prvi anodni pik). Na površini se javlja jedinstveni oblik  $\text{CO}_{\text{ads}}$ , koji se formira samo na visokim prekrivenostima katalizatora tj. prilikom direktne adsorpcije CO koji je u rastvoru. To se dešava samo na visokim prekrivenostima tj. kada se CO direktno adsorbuje iz rastvora. Kada se radi o adsorbovanom CO koji je nastao dehidrogenacijom metanola do ove pojave neće doći zbog toga što je za dehidrogenaciju metanola potreban veći broj platinskih mesta na kome će prethodno metanol biti adsorbovan ali su ta mesta zauzeta adsorbovanim CO nastalim u toku same reakcije oksidacije. To bi trebalo da znači da je oksidacija CO na PtSn/C katalizatoru u oblasti niskih potencijala lakša zbog nakupljanja velike količine CO koji se međusobno takmiče za slobodna mesta na platini i usled toga dolazi do odbojnih interakcija između molekula CO i samim tim njegove slabe adsorpcije<sup>70</sup>. Naš PtSn/C katalizator ima prilično visoku količinu Pt blisko povezane sa  $\text{SnO}_2$  i malu količinu legiranog kalaja sa platinom tako da je na površini prisutna manja količina slabo adsorbovanog CO. To potvrđuju dosta niske struje oksidacije adsorbovanog CO na niskim potencijalima (do 0.2 V) u poređenju sa naglim porastom struje na višim potencijalima. Kod oksidacije mravlje kiseline CO je intermedijer (nastaje prilikom dehidratacije mravlje kiseline) koji se jako veže za podlogu pa samim tim i teže oksiduje. Kao posledica toga povećanje aktivnosti za ovakav katalizator nije tako veliko. S obzirom na to da se OH adsorbuje na kalaju na nižim potencijalima u poređenju sa adsorpcijom na platini, ranija oksidacija CO sprečava blokiranje površine ovim otrovom. Zbog toga je na nižim potencijalima efekat kalaja na oksidaciju mravlje kiseline prvenstveno elektronski dok na višim potencijalima bifunkcionalni efekat ima dominantni uticaj<sup>221</sup>.

### **3.4. Kompjuterske simulacije primenom Teorije Funkcionala Gustine**

#### **– DFT analiza uticaja prisustva kalaja u platinskim katalizatorima –**

Da bi se još jasnije objasnile razlike u svojstvima tri različito tretirane površine katalizatora (dvojni sloj, oksidno i CO tretirane) urađeno je ispitivanje njihove aktivnosti i na molekularnom nivou tj. rađena je kompjuterska simulacija primenom DFT (teorija funkcionala gustine) analize. Do sada je pokazano da aktivnost različito elektrohemijski tretiranih površina za oksidaciju CO najviše zavisi od dva faktora: početka potencijala formiranja OH kao i jačine veze kojom se CO drži na površini katalizatora. Uzimajući u obzir činjenicu da su površinska ostrva aktivna mesta za oksidaciju CO ali takođe i mesta nukleacije OH vrsta postavlja se

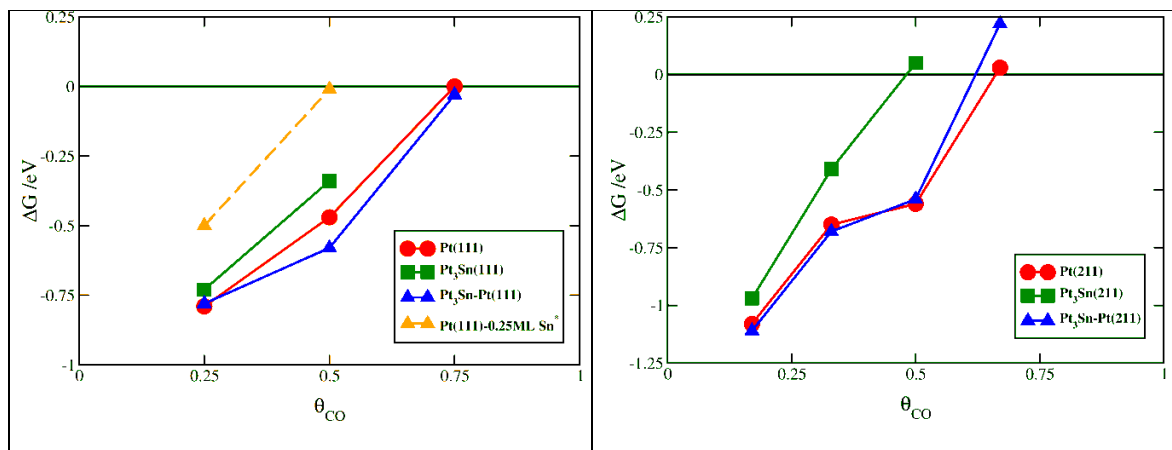
pitanje da li OH može da se uspešno takmiči sa CO prilikom adsorpcije na površinskim ostrvima. Takođe i raznovrsnost u izgledu površinskih ostrva može da utiče na različitu interakciju CO i OH.

Da bi se nedoumice oko oksidacije CO na Pt razjasnile do sada je u literaturi najintenzivnije ispitivanje primenom DFT kalkulacija rađeno na monokristalima platine (Pt(111) kao idealne terase i Pt(211) kao idealne stepenice). Iako je reakcija detaljno ispitivana različitim vrstama elektrohemijskih, spektroskopskih i drugih metoda analize, jasan atomistički prikaz reakcije i dalje je nedostižan. Glavnu nedoumicu predstavlja utvrđivanje najaktivnije površine kao i pitanje zašto je aktivnost zavisna od  $\text{pH}^{217}$ . Sa druge strane opšte je prihvaćeno mišljenje da reakcija kreće na defektima i nastavlja se na planarnim ravnima<sup>34,222-225</sup>. Izbor najzastupljenije Pt(111) ravni kao i najjednostavnije ravni sa stepenicom (211) kao defektom je dovoljan za dobijanje osnovne slike o uticaju hrapavosti površine na CO aktivnost.

Da bi se u proračunima postigao efekat koji se javlja u CO zasićenom rastvoru, korišćena je (2x2)-3CO struktura koja odgovara najvećem stepenu pokrivenosti u eksperimentalnim ispitivanjima<sup>34</sup>. Analiziraju se maksimalno pokrivene površine jer odbijanje između adsorbovanih CO molekula i/ili OH vrsta ima velikog uticaja na aktivnost za oksidaciju CO i mravlje kiseline. Iz tog razloga, prvi korak je izračunavanje CO izoterme za različite ravni i sastav katalizatora (slika 42). Utvrđivanje izoterme je važno iz dva razloga, prvi je što nam daje ravnotežnu CO pokrivenost površine, u okviru koje voda treba da se oksiduje do OH, i drugi je što iz oblika izoterme možemo da dobro procenimo reakcionu kinetiku tj. što je slabije CO vezivanje to je reakcija oksidacije lakša. Ta činjenica je prvo utvrđena na Pt (111) ravni. Dva pika koji se uočavaju prilikom elektrooksidacije CO na voltamogramu (slika 26 c) su pokazatelji dva različita stanja CO molekula na površini: takozvani slabo i jako vezani CO. Molekuli CO koji su u slabo vezanom stanju čine oko 15 % ukupno prekrivenog CO i ovi molekuli se oksiduju na nižim potencijalima, dok se jako vezani molekuli CO oksiduju na višim potencijalima.

U slučaju naših katalizatora do sada je pokazano da se različitim elektrohemijskim tretiranjem katalizatora može dobiti katalizator sa različitim formama kalaja na površini. U slučaju CO aniliranog katalizatora dobili smo katalizator u kome je kalaj prisutan samo u podpovršinskim slojevima pa je njegov uticaj na reakciju oksidacije CO i mravlje kiseline elektonski. U slučaju oksidno tretiranog i dvojni sloj tretiranog katalizatora uticaj kalaja je još veći jer je on prisutan i na površini katalizatora bilo da je u legiranom obliku ( $\text{Pt}_3\text{Sn}$ ) ili u obliku

oksida ( $\text{SnO}_2$ ). Zbog toga će za DFT izračunavanja biti korišćene Pt,  $\text{Pt}_3\text{Sn}$ ,  $\text{Pt}_3\text{Sn-Pt}$  i  $\text{SnO}_2$  površine. Na slici 42 su prikazane CO izoterme za Pt,  $\text{Pt-Sn}_{\text{ad}}$ ,  $\text{Pt}_3\text{Sn}$  i  $\text{Pt}_3\text{Sn-Pt}$  površine. Dve krive na slici predstavljaju izoterme za različite sastave katalizatora na različitim ravni.

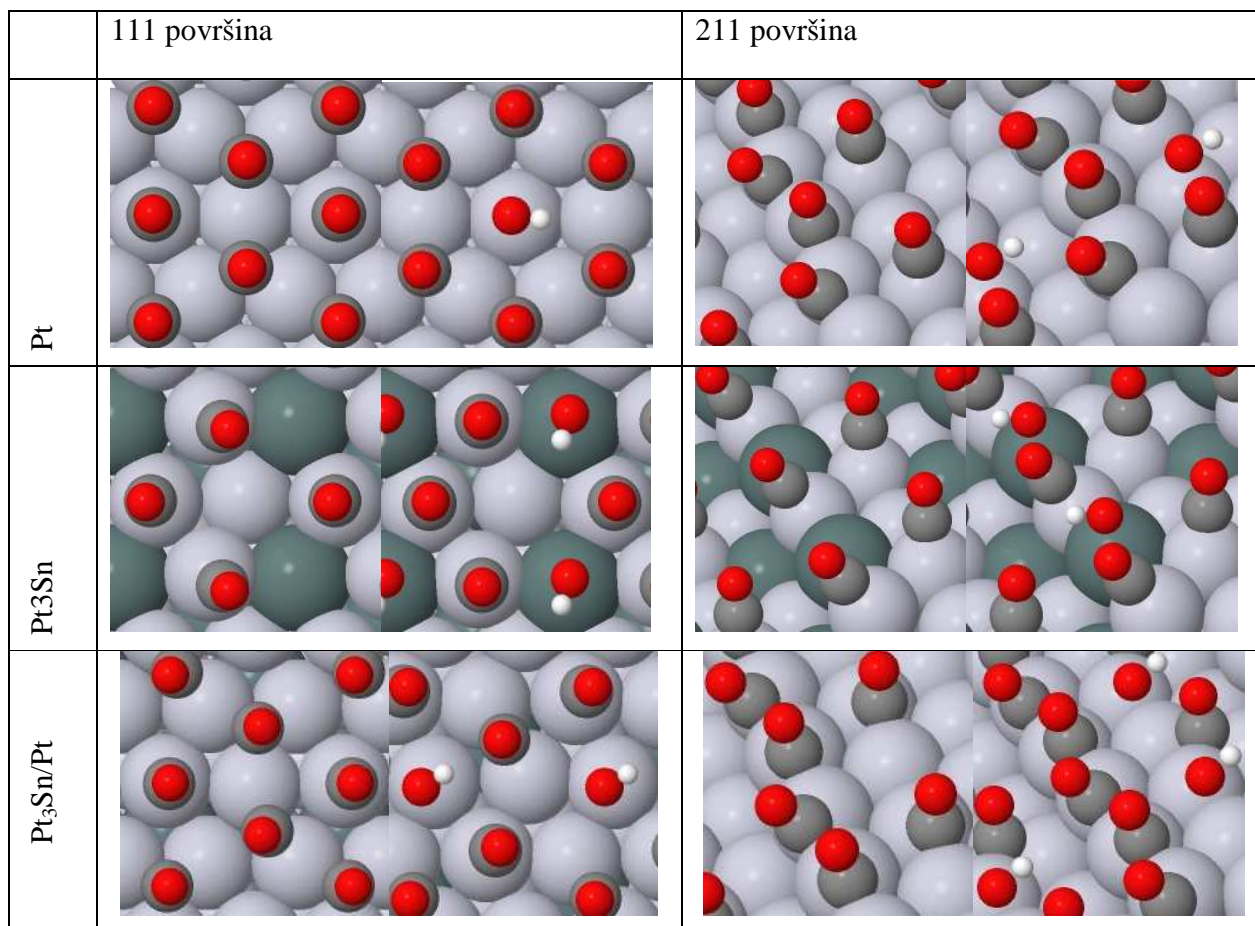


Slika 42. CO izoterme za Pt,  $\text{Pt}_3\text{Sn}$  i  $\text{Pt}_3\text{Sn/Pt}$  na a) (111) i b) (211) površini (isprekidana linija je izoterma za Pt(111) sa 0.25 monoslojeva Sn)

Ukupna slobodna energija veze je računata posmatranjem različitih konfiguracija kalaja i CO adsorbovanog na Pt(111) površini kao i odabirom strukture sa najnižom slobodnom energijom tj 0.25 ML Sn + 0.25 ML CO strukturom pri čemu se oznaka ML odnosi na jedan sloj kalaja ili CO. U ukupnoj vrednosti slobodne energije od -2.13 eV, -1.63 eV potiče od adsorpcije 0.25 ML Sn a 0.5 eV potiče od adsorpcije 0.25 ML CO. To je nešto niža vrednost od zasićene p(2x2)CO strukture na Pt(111) čija je vrednost ukupne slobodne energije -2.0 eV. Uzeto je da OH adsorpcija počinje na istom potencijalu bez obzira na pokrivenost kalaja. Ako se koncentracija promeni, ukupna slobodna energija vezivanja i potencijal rastvaranja se menjaju tako da će pri većim  $\text{Sn}^{2+}$  koncentracijama rastvaranje biti otežano zbog formiranja oksidovanih SnOH vrsta koje su odgovorne za visoku aktivnost PtSn katalizatora za oksidaciju CO i mravlje kiseline.

Dva važna zaključka se mogu izvući sa slike 41. Prvo, postoji veoma mala razlika između Pt i  $\text{Pt}_3\text{Sn/Pt}$  ( $\text{Pt}_3\text{Sn/Pt}$  ima na površini jedan sloj koji se sastoji od atoma platine a u podpovršinskim slojevima platinu i kalaj) površine što se u potpunosti slaže sa eksperimentima prikazanim na slici 38c. Drugo,  $\text{Pt}_3\text{Sn}$  površina kao što se i očekuje ima najnižu saturacionu

prekrivenost sa CO. Ilustracija različito CO zasićenih površina sa i bez adsorbovanog OH je prikazana na slici 43.



Slika 43. Pogled odozgo i pogled sa strane površina zasićenih sa CO sa i bez adsorbovanog OH, svetlo sive kuglice su atomi platine, tamno sive ugljenika, zelene kalaja, crvene kiseonika i bele vodonika.

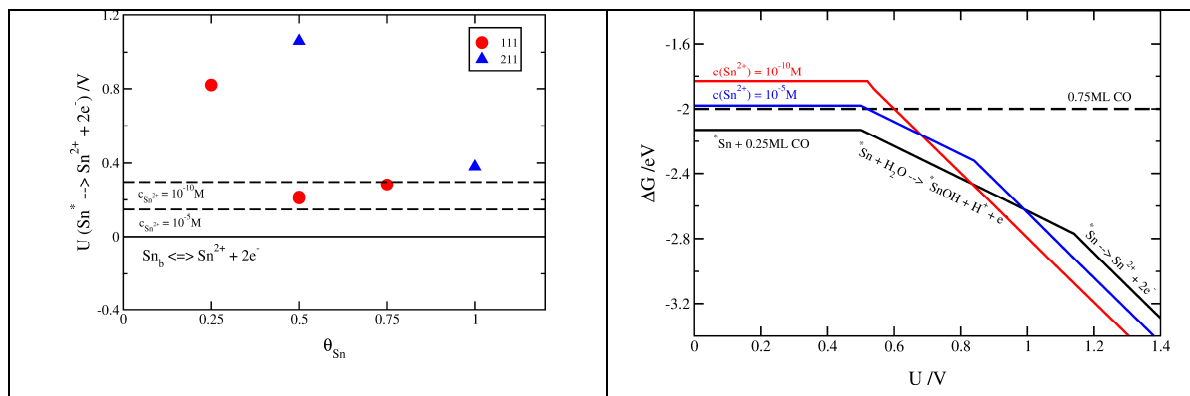
U tabeli 15 su prikazani izračunati potencijali OH formiranja tj. CO oksidacije

	<b>Pt</b>	<b>Pt<sub>3</sub>Sn</b>	<b>Pt<sub>3</sub>Sn/Pt-skin</b>
111 površina	1.27	1.05	1.19
211 površina	1.18	0.45	0.99

Tabela 15 pokazuje da su stepenaste površine aktivnije nego terase. To je u saglasnosti sa eksperimentalnim rezultatima da snižavanje atomske koordinacije vodi ka povećanju aktivnosti CO oksidacije<sup>65, 193,221,224</sup>. Atomi platine bi trebalo da budu najaktivnija mesta i na njima se javlja predoksidaciona oblast za oksidaciju CO<sup>193</sup>. Razlog zbog koga Pt<sub>3</sub>Sn/Pt ima bolje osobine od Pt je činjenica da je Pt u podpovršinskom sloju izložena zatežućim deformacijama koje se javljaju usled nepodudarnosti konstante rešetke platine na površini i cele podpovršinske Pt<sub>3</sub>Sn legure. Takva zatežuća sila remeti p(2x2) CO uređenje na (111) terasama i povećava energiju veze za OH (slika 43).

Još jedan važan zaključak je da prisustvo kalaja u bilo kom obliku pomera početak oksidacije ka negativnijim vrednostima potencijala u odnosu na čistu platinu. Kalaj kao što je i ranije rečeno poboljšava reakciju jer snabdeva OH vrste na nižim potencijalima nego platina.

Da bi se shvatila priroda i pokrivenost Sn adatomska na Pt, izračunate su Sn izoterme na Pt(111) i Pt(211). DFT ispitivanja pokazuju da Sn postoji na površini platine čak i na veoma visokim naponima naročito ako je vezan za defekte na površini. Pri veoma niskim pokrivenostima Sn će biti stabilan na površini i na veoma visokim potencijalima, naročito ako je vezan za defektna mesta. Iz Nerstove jednačine se zna da je stabilnost takođe zavisna od koncentracije jona kalaja u rastvoru. Pri niskim Sn<sup>2+</sup> koncentracijama veća je verovatnoća da će se atomi kalaja rastvoriti. Međutim, rastvaranje može biti otežano ako se pre rastvaranja kalaj oksiduje. Iz DFT kalkulacija se dobija podatak da vezivanje OH na Pt(111)-Sn počinje već na 0.25 V prema ZKE. Još jedna mogućnost je indirektno rastvaranje tj. posredovanje u rastvaranju putem CO. CO se jako vezuje za Pt, i otuda postoji jaka tendencija da se Pt zasiti sa CO. Tu je takođe i takmičenje između zasićenog sloja CO i različite stehiometrije Sn i CO koadsorbovanih na površini. Ona struktura koja minimizira površinsku energiju će prevladati. Rastvaranje pod uticajem CO prvo je u literaturi uočeno za slojeve Cu i Pb koji su deponovani na podpotencijalima (Cu<sub>UPD</sub> i Pb<sub>UPD</sub>)<sup>226,227</sup>. Uprkos inicijalnom porastu aktivnosti, vremenom struja pada na vrednost struje za čistu platinu jer se Pb ili Bi kompletno rastvaraju sa površine platine. Da bi se utvrdilo koji fekat ima dominantnu ulogu i u slučaju Sn<sub>UPD</sub>, računat je dijagram stabilnosti i on je prikazan na slici 44.



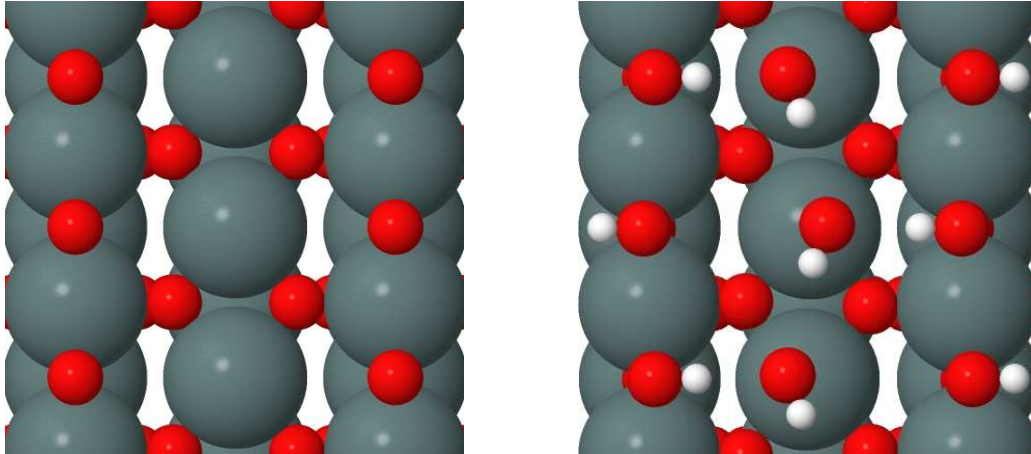
Slika 44. Dijagrami stabilnosti za Sn adatome sa i bez ko-adsorbovanog CO na Pt(111) površini pri različitim koncentracijama Sn $^{2+}$  prikazanim u funkciji a)  $\theta_{Sn}$  –prekrivenosti i b) primenjenog potencijala.

Sa slike 44 b se čini da je Sn stabilniji na površini nego na p(2x2) CO strukturi. Ovde je uzeto da adsorpcija OH počinje na 0.5 eV bez obzira na koncentraciju Sn $^{2+}$ . Početak rastvaranja kalaja je pomeren ka većim potencijalima zbog njegove oksidacije. Treba imati u vidu da su pretpostavljeni uslovi standardni uslovi. Smanjenje Sn $^{2+}$  koncentracije će izazvati pomeraj linija na dijagramu za 0.0591/2 eV za svaku vrednost koncentracije na logaritamskoj skali. Za koncentraciju kalaja od 10 $^{-5}$  M, CO p(2x2) struktura će postati stabilnija nego za 0.25 ML Sn + 0.25 ML CO i u isto vreme potencijal rastvaranja će se pomeriti ka manjim vrednostima.

Poređenjem slika 38, 39 i 42 može se zaključiti da se reakcije oksidacije CO i mravlje kiseline mogu objasniti na isti način. Na osnovu DFT kalkulacija Sn-OH vrste su odgovorne za povećanje aktivnosti za oksidaciju CO i mravlje kiseline na dvojni sloj tretiranoj, oksidno tretiranoj i Sn $_{irr}$  tretiranoj površini PtSn/C katalizatora. Velike vrednosti struje u niskoj oblasti potencijala za dvojni sloj, oksidno tretiranu i Sn $_{irr}$  modifikovanu površinu katalizatora nisu samo posledica ranijeg formiranja OH vrsta već i oslabljene CO veze u blizini Sn-OH vrsta.

Još jedna mogućnost je da se javlja nukleacija OH na prisutnom SnO $_2$ , pa ta reakcija zauzima mesto na granici između Pt i SnO $_2$  faze ili se nastavlja kroz neku vrstu *spillover* mehanizma ( pojave transportovanja vrsta adsorbovanih na jednoj površini ka drugoj površini na kojoj se ta ista vrsta ne adsorbuje)<sup>82,228,229</sup>. Teoretska i eksperimentalna istraživanja su pokazala da OH i H $_2$ O mogu da koegzistiraju na SnO $_2$ (110) površini<sup>230-232</sup>. Na osnovu rezultata sa slike 45, SnO $_2$  je toliko hidrofilan da katalitički razlaže vodu na potencijalu  $U = 0$  V. Ako je SnO $_2$

jedini snabdevač OH onda će Pt i SnO<sub>2</sub> biti tako dobro pomešani da reakcija oksidacije može da se odigra. Na CO tretiranom katalizatoru faze su dobro odvojene i zbog toga je katalitički efekat SnO<sub>2</sub> maskiran.



Slika 45. Pogled odozgo na SnO<sub>2</sub> (110) površinu pre i posle disocijacije vode. Sive, crvene i bele kuglice su atomi kalaja, kiseonika i vodonika

## 4. Zaključak

U ovoj doktorskoj disertaciji opisane su sinteza, karakterizacija i elektrokatalitička aktivnost platinskih legura za anodne reakcije u gorivim spregovima.

- Za sintezu Pt/C, PtSn/C, Pt<sub>3</sub>Sn/C, PtRh/C i PtRhSn/C katalizatora je korišćen modifikovani poliol postupak sa mikrotalasnim zagrevanjem. Odabirom mikrotalasnog zagrevanja u postupku sinteze postignuto je brzo i uniformno zagrevanje pa je samim tim smanjena potreba za visokom reakcionom temperaturom (kako bi se uspešno redukovao metal) i takođe smanjeni su nepoželjni temperaturski i koncentracioni gradijenti tokom sinteze.
- Veličina čestica i morfologija površine sintetizovanih katalizatora pre nanošenja na ugljeničnu podlogu okarakterisana je STM tehnikom. Svi sintetizovani katalizatori imaju uniformnu raspodelu čestica po veličini sa većinom čestica sfernog oblika. Kod Pt, Pt<sub>3</sub>Sn, PtSn i PtRhSn katalizatora raspodela čestica po veličini je od  $1.1\pm 0.4$  nm do  $1.4\pm 0.3$  nm dok PtRh/C katalizator ima nešto veću veličinu čestica od  $2.5\pm 0.3$  nm. Na osnovu STM analize može se zaključiti da je odabrani postupak sinteze dao katalizatore sa veličinom zrna ispod 2 nm i homogenom raspodelom čestica po veličini. Ovako dobra morfologija katalizatora upravo se može pripisati prednostima mikrotalasnog modifikovanog poliol postupka tj. postignut je optimalnim odnos metala prema hidroksidu (optimalna pH vrednost) pa su dobijene nanočestice dobre stabilnosti i malog afiniteta ka aglomeraciji.
- TGA analize za Pt/C, PtSn/C, Pt<sub>3</sub>Sn/C, PtRh/C katalizatore pokazuje dobro slaganje u polaznoj tj. željenoj količini metala u sintetizovani katalizatorima. Za Pt/C katalizator to slaganje je potpuno (dobijen je 20% Pt/C katalizator) dok su kod ostalih katalizatora odstupanja od željene količine jako mala ( umesto 20 % dobijeno je za PtSn/C -18%, Pt<sub>3</sub>Sn/C -19% i PtRh/C – 16%). Mali gubici u količini metala se verovatno dešavaju u toku postupka sinteze (gubitkom nakon filtriranja zbog male veličine čestica, rastvaranjem metala u kiselini tokom sinteze itd). TGA analiza za PtRhSn/C katalizator pokazala je prisustvo samo 11 masenih procenata metala u katalizatoru, što ukazuje na gubitak metala Rh i Sn u toku ili nakon postupka sinteze.



- EDX analiza je pokazala sledeći odnos metala (izražen u atomskim procentima) u sintetizovanim katalizatorima: PtSn/C (53:47), Pt<sub>3</sub>Sn/C (81:19), PtRh/C (60:40) i za PtRhSn/C (46:32:22). Dobijene vrednosti odnosa metala takođe pokazuju zadovoljavajuće slaganje sa polaznim proračunom tj. željenim vrednostima.
- Iz histograma dobijenih na osnovu TEM analize dobijena je distribucija čestica po veličini u odnosu na njihov broj: Pt/C, PtRh/C i PtSn/C katalizatori imaju prosečnu veličinu čestice od oko 2.7±0.8 nm, 3.1±0.7 i 2.4±0.7 nm date redom.
- XRD dijagrami za sintetizovane Pt/C, PtSn/C, Pt<sub>3</sub>Sn/C, PtRh/C i PtRhSn/C katalizatore pokazuju prisustvo pikova karakterističnih za fcc (fazno centriranu kubnu rešetku) kristalnu strukturu platine i pik za heksagonalnu strukturu Vulkana XC-72 R. Blagi pomeraji difrakcionih pikova PtSn/C, Pt<sub>3</sub>Sn/C kao i PtRh/C katalizatora u odnosu na difrakcione pikove Pt/C katalizatora, ukazuju na formiranje legure između platine i dodatih metala, ali u maloj meri. Pikovi za metalni kalaj i rodijum kao i njihove okside nisu detektovani XRD analizom međutim njihovo prisustvo se ne može isključiti zbog toga što oni mogu biti prisutni u amorfnom obliku ili zbog toga što imaju veoma malu veličinu zrna pa ne mogu biti detektovani korišćenim metodama. Konstanta rešetke za Pt/C katalizator je 0.3921 nm i prosečna veličina čestice oko 3 nm. XRD dijagram za PtSn/C katalizator pokazuje dve kristalne faze: platinsku (fcc-kubni sistem) i Pt<sub>3</sub>Sn (fcc-kubni sistem). Konstanta rešetke Pt faze je 0.3924 nm a Pt<sub>3</sub>Sn faze je 0.3992 nm u PtSn/C katalizatoru. Izračunata veličina kristalita za ovaj katalizator je ~ 2 nm za Pt i ~3 nm za Pt<sub>3</sub>Sn. XRD dijagram za Pt<sub>3</sub>Sn/C katalizator takođe pokazuje dve kristalne faze: platinsku (fcc-kubni sistem) i Pt<sub>3</sub>Sn (fcc-kubni sistem). Konstanta rešetke Pt faze je 0.3924 nm a Pt<sub>3</sub>Sn faze je 0.3954 nm u Pt<sub>3</sub>Sn/C katalizatoru. Izračunata veličina kristalita za ovaj katalizator je ~ 3 nm za Pt i ~2 nm za Pt<sub>3</sub>Sn. Konstanta rešetke za PtRh/C katalizator je 0.3934 nm i prosečna veličina čestice oko 2.6 nm. XRD analiza PtRhSn/C katalizatora je pokazala da je on male kristaliničnosti pa nije moguće izračunati konstantu rešetke i veličinu čestice.
- Sintetizovani-netretirani Pt/C, PtSn/C, Pt<sub>3</sub>Sn/C, PtRh/C, i PtRhSn/C katalizatori elektrohemijski su okarakterisani metodom ciklične voltometrije (samo jedan ciklus) u oblasti potencijala od -0.25 do 1.2 V prema ZKE u 0.1 M HClO<sub>4</sub>. Ciklični voltamogrami za Pt/C, PtSn/C i Pt<sub>3</sub>Sn/C katalizatore imaju jasno uočljive tri oblasti: vodonična oblast

tj. oblast u kojoj se uočava adsorpcija / desorpcija vodonika na površini platine, oblast dvojnog sloja i oblast formiranja oksida. Kod PtRh/C i PtRhSn/C katalizatora nema jasnog prelaza između oblasti adsorpcije / desorpcije vodonika, oblasti dvojnog sloja i oblasti formiranja oksida.

- Elektrohemijski aktivna površina sintetizovanih Pt/C, PtSn/C i PtRh/C katalizatora određena je oksidacijom adsorbovanog CO i iznosi  $3.43 \text{ cm}^2$  za Pt/C,  $3.74 \text{ cm}^2$  za PtSn/C i  $1.79 \text{ cm}^2$  za PtRh/C katalizator.
- Tolerancija netretiranih Pt/C, PtSn/C, Pt<sub>3</sub>Sn/C i PtRh/C katalizatora na trovanje sa CO takođe je ispitivana oksidacijom adsorbovanog CO. Oksidacija CO na Pt/C katalizatoru počinje na oko 0.4 V prema ZKE i ima oštar strujni maksimum na 0.55 V prema ZKE. Početak potencijala oksidacije CO za PtSn/C i Pt<sub>3</sub>Sn/C katalizatore je pomeren za više od 0.3 V negativnije u odnosu na Pt/C katalizator. Pomeraj početka oksidacije CO ka negativnijim vrednostima za PtSn/C katalizator u odnosu na Pt/C katalizator, posledica je postojanja kiseoničnih vrsta koje se na kalaju adsorbuju na nižim potencijalima u odnosu na adsorpciju ovih vrsta na platini, a takođe i elektronskog efekta kalaja na platini. Oksidacija CO na PtRh/C katalizatoru počinje na približno istom potencijalu kao i kod Pt/C katalizatora. Dodatak rodijuma platini u PtRh/C katalizatoru povećava CO energiju veze na ovom katalizatoru dok se OH na rodijumu adsorbuje na nižem potencijalu nego na platini pa je reakcija oksidacije CO usporena.
- Oksidacija etanola na netretiranim Pt/C, PtSn/C, PtRh/C i PtRhSn/C katalizatorima je ispitivana potenciodinamičkom, kvazi-potenciodinamičkom i hronoamperometrijskom metodom u 0.1 M HClO<sub>4</sub> + 0.5 M C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH rastvoru. Pt/C katalizator sintetizovan mikrotalasnim postupkom pokazuje bolju aktivnost u odnosu na komercijalni Pt/C-Tanaka katalizator (sa istom količinom metala) u oblasti potencijala od tehničkog interesa  $E < 0.35 \text{ V}$  prema ZKE. Bolja aktivnost se može objasniti boljom disperzijom i manjom veličinom čestica Pt/C katalizatora sintetizovanog mikrotalasnim postupkom. Karakteristike kao što su potencijal početka reakcije oksidacije etanola za Pt/C katalizator kao i gustine struje do 0.3 V prema ZKE su bolje nego za Pt/C katalizatore opisane u literaturi. Oksidacija etanola za PtSn/C katalizator počinje na potencijalu koji je za oko 0.15 V negativniji od potencijala početka reakcije kod Pt/C katalizatora i gustine struje su oko tri puta veće. Pt<sub>3</sub>Sn/C katalizator ima takođe za oko 0.15 V negativniji potencijal

početaka oksidacije etanola u odnosu na Pt/C katalizator i oko dva puta veće gustine struje. Najmanju aktivnost za elektrooksidaciju etanola u odnosu na aktivnost Pt/C katalizatora pokazuje PtRh/C katalizator. Potencijal početka oksidacije etanola za PtRhSn/C katalizator je za oko 0.15 V negativniji u odnosu na Pt/C katalizator dok su gustine struje u celoj oblasti potencijala su oko pet puta veće.

- Aktivnosti svih ispitivanih katalizatora u uslovima kvazistacionarnog stanja se u potpunosti slaže sa aktivnošću dobijenom prilikom potenciodinamičkih ispitivanja. Nagibi pravolinijskog dela Tafelove zavisnosti od  $130 \pm 10$  mV / dec su dobijeni za sve ispitivane katalizatore i ovako dobijene vrednosti ukazuju na isti mehanizam oksidacije etanola (istu kinetiku reakcije elektrooksidacije) za sve ispitivane katalizatore. Hronoamperometrijska merenja su takođe pokazala da dodatak kalaja platinskom katalizatoru omogućava manje trovanje katalizatora.
- Na osnovu potenciodinamičkih i hronoamperometrijskih ispitivanja sintetizovanih Pt/C, PtSn/C, Pt<sub>3</sub>Sn/C, PtRh/C i PtRhSn/C katalizatora kao i poređenjem dobijenih rezultata sa podacima iz literature i komercijalnim katalizatorima možemo zaključiti da prisustvo kalaja u platinskim katalizatorima poboljšava oksidaciju etanola preko elektronskog efekta i/ili bifunkcionalnog efekta. Bifunkcionalni efekat se ogleda u aktivaciji molekula vode na nižim potencijalima u prisustvu klaja u platinskom katalizatoru, što dovodi do ranijeg formiranja OH vrsta koje su neophodne za oksidaciju adsorbovanih intermedijera nastalih u toku reakcije dehidracije etanola na površini platine.
- Uticaj prisustva legiranog i ne legiranog kalaja na aktivnost u sintetizovanog PtSn/C katalizatora je ispitivana za oksidaciju CO i mravlje kiseline kada je on prisutan samo na površini katalizatora, kada je prisutan i na površini i ispod površinskog sloja kao i kada je prisutan samo ispod površinskog sloja, a za potvrdu dobijenih rezultata urađena je i DFT analiza. Prisustvo kalaja u ovim formama postiglo se elektrohemijskim tretiranjem sintetizovanog PtSn/C katalizatora tj. cikliziranjem do različitih oblasti potencijala. Dobijeni su *dvojni sloj tretirani* (cikliziranje u oblasti potencijala -0.25 do 0.4 V prema ZKE) kod kojih se kalaj nalazi na površini katalizatora u legiranom obliku i u obliku oksida ali i u podpovršinskim slojevima; *oksidno tretirani* (cikliziranje u oblasti potencijala -0.25 do 1.0 V prema ZKE) u kojima je kalaj na površini katalizatora prisutan samo u obliku oksida dok je u podpovršinskim slojevima u legiranom obliku i *CO tretirani*

(cikliziranje u oblasti potencijala od -0.25 V do 1.0 V prema ZKE u 0.1 M HClO<sub>4</sub> rastvoru zasićenom sa CO) PtSn/C katalizatori kod kojih je kalaj prisutan samo u podpovršinskim slojevima katalizatora tj. formirana je skeleton površina. U cilju ispitivanja uticaja kalaja kada je prisutan samo na površini katalizatora CO tretiran Pt/C katalizator je modifikovan kalajem (PtSn/C-Sn<sub>irr</sub>) koji je ireverzibilno adsorbovan na površini. Na isti način tretiran je i Pt/C katalizator zbog poređenja rezultata.

- Elektrohemijским tretiranjem izvršene su morfološke promene površine katalizatora što je rezultovalo i promenama u vrednostima za elektrohemijski aktivnu površinu. Smanjenje elektrohemijski aktivne površine Pt/C i PtSn/C katalizatora kada su elektrohemijski tretirani do oblasti dvojnog sloja uglavnom dešava zbog smanjenja broja manjih Pt ostrva i rasta većih ostrva. Ako se elektrohemijško tretiranje nastavi do oblasti formiranja oksida smanjenje elektrohemijski aktivne površine je još veće zbog dodatne aglomeracije čestica i u određenoj meri rastvaranja platine. Cikliziranje katalizatora u rastvoru zasićenim sa CO još značajnije smanjuje površinu pre svega zbog pojačanog rastvaranja platine i odvajanja celih čestica platine tokom oksidacije jako vezanog CO.
- Dobijeni rezultati ukazuju na to da kalaj ima pozitivan efekat na reakciju oksidacije mravlje kiseline i oksidaciju CO, bilo da je legiran ili u obliku oksida u platinskom katalizatoru. Pozitivan efekat za reakciju oksidacije mravlje kiseline se pre svega ogleda u sprečavanju nagomilavanja CO na površini Pt atoma. CO je nepoželjni intermedijer u paralelnom putu oksidacije mravlje kiseline koji blokira platinske atome i zbog toga struje oksidacije ne ulaze u plato već konstantno rastu dok ne postignu svoj maksimum. Oksidativno uklanjanje adsorbovanog CO na nižim potencijalima vodi ka značajnom poboljšanju aktivnosti na višim potencijalima. DFT kalkulacije su potvrdile da je oksidacija CO na PtSn/C katalizatoru u nižoj oblasti potencijala rezultat bifunkcionalnog mehanizma u kome su OH vrste formirane na jako adsorbovanim atomima kalaja, kalajoksidu i/ili legiranom kalaju, a mnogo manje na kaljau u podpovršinskim slojevima. Adsorbovani atomi kalaja kao i SnO<sub>2</sub> ne samo da pomeraju početak oksidacije CO već povećavaju ukupnu kinetiku oksidacije CO tako što slabe jačinu kojom se CO vezuje u njihovoj blizini. Povećanje aktivnosti PtSn/C katalizatora nije toliko značajno kod oksidacije mravlje kiseline kada je u pitanju niža oblast potencijala zbog toga što intermedijer CO nastao tokom dehidratacije nije slabo vezana površini pa se samim tim

ne može lako oksidovati. Ipak, pošto se OH vrste adsorbuju na kalaju na nižim potencijalima u poređenju sa Pt raniji početak oksidacije sprečava nagomilavanje CO na površini. Može se zaključiti da je uticaj kalaja na nižim potencijalima prilikom oksidacije mravlje kiseline prvenstveno elektronski, ali sa porastom potencijala bifunkcionalni efekat preuzima glavnu ulogu.

## 5. Literatura

1. M.Winter, R. J. Brodd, *Chem. Rev.* 2004, 104, 4245.
2. [http://www.tkk.fi/Units/AES/projects/renew/fuelcell/fc\\_1.html](http://www.tkk.fi/Units/AES/projects/renew/fuelcell/fc_1.html)
3. <http://www.fuelcelltoday.com>
4. S.Mekhilef, R.Saidur, A.Safari, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16 (2012) 981.
5. C.Lamy, A.Lima, V.LeRhun, F.Delime, C.Coutanceau, J.M.Leger, *Journal of Power Sources*, 105 (2002) 283.
6. B.Beden, C.Lamy, A.Bewick, K.Kunimatsu, *J. Electroanal. Chem.* 121 (1981) 343.
7. N. H. Li, S.G.Sun, S.P.Chen, *J. Electroanal. Chem.* 430 (1997) 57.
8. W.J.Zhou, S.Q.Song, W.Z.Li, G.Q.Sun, Q.Xin, S.Kontou, K.Pouliianitis, P.Tsiakaras, *Solid State Ionics*, 175 (2004) 797.
9. C.Lamy, E.M.Belgsir, J.M.Leger, *J. Applied Electrochem.* 31 (2001) 799.
10. H.Hitmi, E.M.Belgsir, J.M.Leger, C.Lamy, R.O.Lezna, *Electrochim. Acta* 39 (1994) 407.
11. C.Rice, S.Ha, R.I.Masel, A.Wieckowski, *Journal of Power Sources* 115 (2003) 229.
12. T. Iwasita, E. Pastor, *Electrochim. Acta* 39 (1994) 531.
13. B. Bittins-Cattaneo, S. Wilhelm, E. Cattaneo, H. W. Buschmann, W. Vielstich, *Ber. Bunsenges, Phys. Chem.* 92 (1988)1210.
14. Q.Wang, G.Q.Sun, L.H.Jiang, Q.Xin, S.G.Sun, Y.X.Jiang, S.P.Chen, Z.Jusus, R.J.Behm, *Physical Chemistry Chemical Physics* 9 (2007) 2686.
15. J. F. E. Gootzen, W. Visscher, J. A. R. Van Veen, *Langmuir* 12 (1996) 5076.
16. V. M. Schmidt, R. Ianniello, E. Pastor, S. Gonzalez, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 17901.
17. J.P.I.De Souza, S.L.Queiroz, K.Bergamaski, E.R.Gonzalez, F.C.Nart, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 9825.
18. S.C.Chang, L.W.H.Leung, M.J.Weaver, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 6013.
19. C.Lamy, S.Rousseau, E.M.Belgsir, C.Coutanceau, J.M.Leger, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 3901.
20. N.M.Marković, H.A.Gasteiger, P.N.Ross, X.Jiang, I.Villegas, M. J. Weaver, *Electrochim. Acta* 40 (1995) 91.
21. A. Capon and R. Parsons, *J. Electroanal. Chem.* 44 (1973) 239.
22. J. Willasau, J. Heitbaum, *J. Electroanal. Chem.* 194 (1985) 27.

23. H.A.Gasteiger, N.Marković, P.N.Ros, E.Cairns, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 1795.
24. P.Waszczyk, A.Wieckowski, P.Zelenay, S.Gottesfeld, C.Coutanaceu, J.M.Leger, C.Lamy, *J. Electroanal. Chem.* 511 (2001) 55.
25. O.V.Cheerstiouk, P.A.Simonov, V.I.Zaikovski, E.R.Savinova, *J. Electroanal. Chem.* 554 (2001) 241.
26. T.Seiler, E.R.Savinova, K.A.Friedrich, U.Stimming, *Electrochim. Acta*, 49 (2004) 3927.
27. N.M.Marković, B.N.Grgur, C.A.Lucas, P.N.Ross, *J. Phys. Chem. B*, 103 (1999) 487.
28. I.Vilegas, M.J.Weaver, *J. Chem. Phys.*, 101 (1994) 1648.
29. I.Vilegas, X.Gao, M.J.Weaver, *Electrochim. Acta* 40 (1995)1267
30. N.M.Marković, B.N.Grgur, C.A.Lucas, P.N.Ross, *J. Phys. Chem. B*, 103 (1999) 9616.
31. M.Berglin, J.M.Feliu, M.Wasberg, *Electrochim. Acta*, 44 (1998) 1069.
32. M.Berglin, E.Herrero, J.M.Feliu, M.Wasberg, *J. Electroanal. Chem.* 467 (1999) 74.
33. N.M.Marković, P.N.Ross, *Surface Science Reports* 45 (2002) 117.
34. N.P.Lebedeva, M.T.Koper, E.Herrero, J.M.Feliu, R.A.van Santen, *J. Electroanal. Chem.* 487 (2000) 37.
35. K.J.J.Mayrhofer, M.Arenz, B.B.Blizanac, V.Stamenković, P.N.Ross, N.M.Marković, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 5144.
36. K.J.J.Mayrhofer, M.Arenz, B.B.Blizanac, V.Stamenković, P.N.Ross, N.M.Marković, *J. Phys. Chem. B*. 109 (2005) 14433.
37. K.A.Friedrich, F.Henglein, U.Stimming, W.Unkauf, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 3283.
38. F.Maillard, E.R.Savinova, P.A.Simonov, V.I.Zaikovski, U.Stimming, *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 17893.
39. A.Brenhard, F.Maillard, J.Kocylo, E.R.Savinova, M. Eikerling, *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 21028.
40. F.Maillard, E.R.Savinova, U.Stimming, *J. Electroanal. Chem.* 599 (2007) 221.
41. F.Maillard, S.Schreier, M.Hanzlik, E.R.Savinova, S. Weinkauff, U.Stimming, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7 (2005) 385.
42. K.Kinoshita, *Electrochemical Oxygen Technology*, Wiley-Interscience, 30 (1992).
43. K.A.Santra, D.W.Goodman, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 3595.
44. S.Park, Y.Xie, M.J.Weaver, *Langmuir* 6 (2002) 5792.
45. M.L.Sattler, P.N.Ross, *Ultramicroscopy* 20 (1986) 21.

46. M.Arenz, K.J.Mayrhofer, V.Stamenković, B.Blizanac, T.Tomoyuki, P.N.Ross, N.M.Marković, *J.Am.Chem.Soc.* 127 (2005) 6819.
47. N.Sato, *Oyo Buturi* 72 (2003) 857.
48. S.Y.Wang, X.Wang, S.P.Jiang, *Langmuir* 24 (2008) 10505.
49. H.Q.Li, G.Q.Sun, Y.Gao, Q.Jiang, Z.Jia, Q.Xin, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 1519.
50. S.Y.Shen, T.S.Zhao, J.B.Xu, *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 12911.
51. K.W.Park, D.S.Han, Y.E.Sung, *J.Power Sources* 163 (2006) 82.
52. L.Z.Zheng, L.Y.Xiong, J.Sun, J.H.Li, S.M.Yang, J.Xia, *Catal. Commun.* 9(2008) 624.
53. J.H.Kim, S.M.Choi, S.H.Nam, M.H.Seo, S.H.Choi, W.B.Kim, *Appl. Catal. B* 82 (2008) 89.
54. P.Bommersbach, M.Chaker, M.Mohamedi, D.Guay, *J.Phys. Chem. C* 112 (2008) 14672.
55. P.Yu, M.Pemberton, P.Plasse, *J.Power Sources* 144 (2005) 11.
56. H.Abe, F.Matsumoto, L.R.Alden, S.C.Warren, H.D.Abruna, F.J.DiSalvo, *J.Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 5452.
57. J.H.Choi, K.W.Park, I.S.Park, K.Kim, J.S.Lee, Y.E.Sung, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) A1812.
58. H.S.Wang, L.Alden, F.J.DiSalvo, H.D.Abruna, *Phys. Chem.Chem. Phys.* 10 (2008) 3739.
59. E.Casado-Rivera, Z.Gal, Z.Gal, A.C.D.Angelo, C.Lind, F.J.DiSalvo, *J. Am.Chem. Soc.* 130 (2008) 5452.
60. S. Lj.Gojković, T.R.Vidaković, D.R.Durović, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 3607.
61. T. Iwasita, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 3663.
62. P.A. Christensen, A. Hamnett, G. L. Troughton, *J. Electroanal. Chem.* 362 (1993) 207.
63. V.I.Kuznetsov, A.S.Belyi, E.N.Yurchenko, M.D.Smolikov, M.T.Protasova, E.V.Zatolkina, V.K.Duplayakin, *J.Catal.* 99 (1986) 159.
64. M.Arnez, V.Stamenković, B.B.Blizanac, K.J.Mayrhofer, N.M.Marković, P.N.Ross, *J. Catal.* 232 (2005) 402.
65. T.E.Shubina, M.T.M.Koper, *Electrochim Acta* 47 (2002) 3621.
66. S.Motoo, M.Watanabe, *J. Electroanal. Chem.* 69 (1976) 429.
67. R.V.Hess, A.M.Bouncristiani, P.Brockman, C.H.Bail, D.R.Schyer, B.T.Upchurch, G.M.Wood, *SPIE Proc.* 999 (1982) 2.
68. K.Grass, H.G.Lintz, *J. Catal.* 172 (1997) 446.
69. E.M.Crab, R.Marshall, D.Thompsett, *J.Electrochem.Soc.* 147 (2000) 4440.



70. K.Wang, A.Gasteiger, N.M.Markovic, P.N.Ross, *Electrochim. Acta* 41 (1996) 2587.
71. H.A.Gasteiger, N.M.Markovic, P.N.Ross, *Catal. Lett.* 36 (1996) 1.
72. T.J.Smidt, H.A.gasteiger, R.J.Behm, *J. New Mater. Electrochem. Syst.* 2 (1999) 27.
73. S.J.Lee, S.Mukerjee, E.A.Ticianelli, J.McBreen, *Electrochim. Acta* 44 (1999) 3283.
74. F.Vigier, C.Coutanceau, F.Hahn, E.M.Belgsir, C.Lamy, *J. Electroanal. Chem.* 563 (2004) 81.
75. F.Vigier, C.Coutanceau, A.Perrerd, E.M.Belgsir, C.Lamy, *J. Appl. Electrochem.* 34 (2004) 439.
76. H. Bönnemann, *J. Power Sources* 84 (1994)161
77. W.Zhou, Z.Zhou, S.Song, W.Li, G.Sun, P.Tsiakaras, Q.Xin, *Appl. Catal. B* 46 (2003) 273.
78. S.Song, W.Zhou, Z.Zhou, L.Jiang, G.Sun, P.Tsiakaras, Q.Xin, V.Leonditis, S.Kontou, *Int. Hydrogen Energy* 30 (2005) 995.
79. L.Jiang, G.Sun, Z.Zhou, W.Zhou, Q.Xin, *Catal Today* 93 (2004) 665.
80. R. Alcalá, M. Mavrikakis, J. A. Dumesic, *J. Catal.* 218 (2003) 178.
81. N. Furuya, S. Motoo, *J. Electroanal. Chem.* 98 (1979) 195.
82. L.Jiang, G.Sun, S.Sun, J. Liu, S. Tang, H.Li, B. Zhou, Q. Xin, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 5384.
83. L.Colmenares, H.Wang, Z.Yusys, L.Jiang, S.Yan, G.Q.Sun, R.J.Behm, *Electrochim. Acta* 52 (2006) 221.
84. F. Colmati, E. Antolini, E. R. Gonzalez, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) B39.
85. K. I. Gurshani, R. Alcalá, R. D. Cortright, J. A. Dumesic, *Appl. Catal. A* 222 (2001) 369.
86. R. Alcalá, J. W. Shabaker, G. W. Huber, M. A. Sanchez-Castillo, J. A. Dumesic, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 2074.
87. S. Rousseau, C. Coutanceau, C. Lamy, j. M. Leger, *J. Power Sources* 158 (2006) 18.
88. A.V.Tripković, K.Đ.Popović, V.M.Jovanović, S.I.Stevanović, D.V.Tripković, A.Kowal, *Electrochem. Comm.*, 11 (2009) 1030.
89. M. Zhu, G. Sun, Q. Xin, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 1511.
90. W. J. Zhou, W. Z. Li, S. Q. Song, Z. H. Zhou, L. H. Jiang, G. Q. Sun, Q. Xin, K. Pouliaitis, S. Kontou, P. Tsiakaras, *J. Power Sources* 131 (2004) 217.
91. M. Li, A. Kowal, K. Sasaki, N. S. Marković, D. Su, E. Korach, P. Liu, R. R. Adžić, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 4331.
92. S. S. Gupta, J. Datta, *J. Electroanal. Chem.* 594 (2006) 65.

93. F.Colmati, E. Antolini, E.R.Gonzalez, J. Alloy Compd. 456 (2008) 264.
94. G.L.Beltramo, T.E.Shubina, M.T.M.Koper, Chem. Phys. Chem. 6 (2005) 2597.
95. S. Wasmus, D. A. Tryk and W. Vielstich, J. Electroanal. Chem.,377 (1994) 205.
96. A.Capon and R.Parsons, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., 44 (1973) 239.
97. T. Frelink, W.Visscher and J.A.R. vanVeen, Langmuir, 12 (1996) 3702.
98. W.F.Lin, M.S.Zei, M.Eiswirth, G.Ertl, T.Iwasita and W.Vielstich, J. Phys. Chem. B, 103 (1999) 6968.
99. T.Iwasita, H.Hoster, A.John-Anacker, W.F.Lin and W.Vielstich, Langmuir, 16 (2000) 522.
100. H.S.Wang, C.Wingender, H.Baltruschat, M.Lopez and M.T.Reetz, J. Electroanal. Chem., 509 (2001) 163.
101. K.W.Park, J.H.Choi, B.K.Kwon, S.A.Lee, Y.E.Sung, H.Y.Ha, S.A. Hong, H.Kim and A. Wieckowski, J. Phys. Chem. B,106 (2002) 1869.
102. J.F.Drillet, A.Ee, J.Friedemann, R.Kotz, B.Schnyder, V.M.Schmidt, Electrochim. Acta, 47 (2002) 1983.
103. Y.Morimoto and E.B.Yeager, J. Electroanal. Chem., 444 (1998) 95.
104. F.Colmati, E.Antolini, E.R.Gonzalez, Electrochim. Acta, 50 (2005) 5496.
105. T.Page, R.Johnson, J.Hormes, S.Noding, B.Rambabu, J.Electroanal. Chem., 485 (2000)34.
106. E.Antolini, J.R.C. Salgado, E.R.Gonzalez, J. Electroanal.Chem., 580 (2005), 145.
107. S.Motoo and M.Watanabe, J. Electroanal. Chem., 69 (1976) 429.
108. C.Roychowdhury, F.Matsumoto, P.F.Mutolo, H.D.Abruna, F.J.DiSalvo, Chem. Mater., 17 (2005) 5871.
109. J.Y.Lee, P.Strasser, M.Eiswirth, G.Ertl, Electrochim. Acta, 47 (2001) 501.
110. M.Baldauf and D.M.Kolb, J. Phys. Chem., 100 (1996) 11375.
111. R.S.Jayashree,J.S.Spendelow,J.Yeom, C.Rastogi, M.A.Shannon, P.J.A.Kenis, Electrochim. Acta, 50 (2005) 4674.
112. L.B.Lai, D.H.Chen, T.C.Huang, J. Mater. Chem., 11 (2001) 1491.
113. H.Yang, N.Alonso-Vante, J.M.Leger, C.Lamy, J. Phys.Chem. B, 108 (2004) 1938.
114. H.A.Gasteiger, N.Markovic, P.N.Ross, E.J.Cairns, J.Electrochem. Soc., 141 (1994) 1795.
115. H.N.Dinh, X.M.Ren, F.H.Garzon, P.Zelenay, S.Gottesfeld, J. Electroanal. Chem., 491 (2000) 222.
116. H.F.Oetjen, V.M.Schmidt, U.Stimming and F.Trila, J.Electrochem. Soc., 143 (1996) 3838.

117. J.B.Goodenough, A.Hamnett, B.J.Kennedy, R.Manoharan, S.A.Weeks, J. Electroanal. Chem., 240 (1988) 133.
118. C.Rice, S.Ha, R.I.Masel, A.Wieckowski, J. Power Sources 115 (2003) 229.
119. R.Larsen, R.I.Masel, Electrochem. Solid-State Lett. 7 (2004) A148.
120. S.Wasmus, W.Vielstich, J. Electroanal. Chem. 359 (1993) 175.
121. X.H.Xia, T.Iwasita, J. Electrochem. Soc. 140 (1993) 2559.
122. P.Waszczuk, T.Barnard, C.Rice, R.I.Masel, A.Wieckowski, Electrochem. Comm. 4 (2002) 599.
123. E.Herrero, A.Fernandez-Vega, J.M.Feliu, A.Aldaz, J. Electroanal. Chem.350 (1993)
124. M.D. Marcia, E. Herrero, J.M. Feliu, J. Electroanal. Chem. 554 (2003) 25.
125. J.K.Lee, J.Lee, J.Han, T.H.Lim, Y.E.Sung, Y.Tak, Electrochimica Acta 53 (2008) 3474.
126. I. S. Armadi, Z.L.Wang, T.C.Green, A.Henglein, M.A.El-Sayed, Science, 272 (1996) 1924.
127. F.Ye, J.Li, T.Wang, Y.Liu, H.Wei, J.Li, X.Wang, J. Phys. Chem. C 112 (2008) 12894.
128. Z. L.Liu, J.Y.Lee, M.Han, W.X.Chen, L.M. Gan, Journal of Mater. Chem. 12 (2002) 2453.
129. T.S.Almeida, K.B.Kokoh, A.R. De Andrade, International Journal of Hydrogen Energy 36 (2011) 3803.
130. N.Job, M.Fernando, R.Pereira, S.Lambert, A.Cabiac, G.Delahay, J.Colomer, J.Marien, J. L.Figueiredo, J.P.Pirard, Journal of Catalysis 240 (2006).
131. W. X.Chen, J.Y.Lee, Z.Liu, Chem. Commun. 21 (2002) 2588.
132. U.A.Paulus, U.Endruschat, G.J.Feldmeyer, T.J.Shmidt, H.Bonnemmann, R.J.Behm, Journal of Catalysis 195 (2000) 383
133. Z.Zhou, S.Wang, W.Zhou, G.Wang, L.Jiang, W.Li, S.Song, J.Liu, G.Sun, Q.Xin, Chem. Commun. 3 (2003) 394.
134. W. Zhou, Z.Zhou, S.Song, W.Li, G.Sun, P.Tsiakaras, Q.Xin, Appl. Catal. B: Environ, 46 (2003) 273.
135. A. Kowal, M.Li, M.Shao, K.Sasaki, M.B.Vukmirović, J.Zhang, M.S.Marinković, P.Liu, A.I.Frenkel, R.R.Adzić, Nat. Mater. 8 (2009) 325.
136. F.Fivet, J.P.Lagier, B.Blin, B.Beaudoin, M.Figlarz, Solid State Ionics, 198 (1989) 32.
137. R.C.Weast Handbook of Chemistry and Physics,47<sup>th</sup> ed. The chemical Rubber Co., Cleveland, (1966).

138. Y.Wang, J.Ren, K.Deng, L.Gui, Y.Tang, *Chemistry of Materials*. 12 (2000) 1622.
139. Y.Wang, J.Zhang, X.Wang, J.Ren, B.Zuo, Y.Tang, *Topics in Catalysis* 35 (2005) 35.
140. X.Li, W.X.Chen, J.Zhao, W.Xing, Z.D.Xu, *Carbon*, 43 (2005) 2168.
141. W. Li, C.Liang, W.Zhou, J.Qiu, Z.Zhou, G.Sun, *J. Phys Chem B* 107 (2003) 6292.
142. W. Li, C.Liang, W.Zhou, J.Qiu, Z.Zhou, G.Sun, *Carbon* 42 (2004) 423.
143. W.Yu, W.Tu, H.Liu, *Langmuir*, 15 (1999) 6.
144. C.O.Kappe, A.Stadler, "*Microwaves in Organic and Medicinal Chemistry*" WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Chapter 1, 2005.
145. <http://www.microwavechemistry.com>.
146. C. O. Kappe, *Angew. Chem. Int. Ed.* 43 (2004) 6250
147. S.Mentus, U.Mioč, "*Odabrane metode fizičko-hemijske analize*" Beograd 1993.
148. D. Minić, A.Jovanović, "*Fizička hemija*" Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, 2005.
149. D.L.Bish, J.E.Post, "*Modern powder diffraction*" The Mineralogical Society of America, *Review in Mineralogy* 20 (1989).
150. R.A.Young, "*Rietveld refinement*" Oxford University Press: U.K, 1993.
151. L.B.McCusker, R.B.Von Dreele, D.E.Cox, D.Louër, P.Scardi, *Journal of Applied Crystallography* 32 (1999) 36.
152. D.Louër, E.J.Mittemeijer, "*Powder diffraction in materials science*" The Role of Europe. *Materials Science Forum* (2001) 378.
153. O.Gautier, J.M.Bowler, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 10 (1999) 199.
154. Lj.Karanović, D.Poleti, "*Rendgenska strukturna analiza*" Zavod za udžbenike i nastavna sredstva, Beograd, 2003.
155. I.Pašti, S.V.Mentus, *Hem. Ind.* 63 (2009) 535.
156. W.Kohn, *Mod. Phys.* 71 (1999) 1253.
157. L.Guan, X.Lia, Q.Lia, J.Guoa, L.Jina, Q.Zhaoa, B.Liua, *Solid State Commun.* 149 (2009) 1561.
158. A.U.Nilekar, M.Mavrikakis, *Surf. Sci.* 602 (2008) L89.
159. W.Counts, M.Friak, D.Raabe, J.Neugebauer, *Acta Mater.* 57 (2009) 69.
160. D.P.Woodruff, J.Robinson, *J. Phys. Condens. Matter.* 12 (2000) 7699.
161. T.Jacob, *J. Electroanal. Chem.* 607 (2007) 158.

162. M.T.M.Koper, C.G.Vayenas, B.E.Conway, R.E.White, No.36 Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2000, pp. 51.
163. G.A.Samorjai, Surfaces Cornel University Press 1981.
164. P.A.Dowben, A.Miller, CRC Press, Boca Raton, FL, 1990.
165. T.Bilgaard, J.K.Norskov, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 5512.
166. C.J.Fall, N.Binggeli, A.Balderschi, *J. Phys. Condens. Matter.* 11 (1999) 2689.
167. D.C.Ford, Y.Xu, M.Mavrikakis, *Surf. Sci.* 587 (2005) 159.
168. S.I.Stevanović,D.V.Tripković,J.R.Rogan,K.Đ.Popović,J.D.Lović,A.V.Tripković, V.M.Jovanović, *Journal of Solid State Electrochem.* 16 (2012) 3147.
169. S.I.Stevanović,D.V.Tripković,J.R.Rogan,D.M.Minić,A.Gavrilović,A.V.Tripković, V.M.Jovanović, *Russian Journal of Physical Chemistry A* 85 (2011) 2299.
170. S.I.Stevanović,D.V.Tripković,D.D.Poleti,J.R.Rogan,A.V.Tripković,V.M.Jovanović, *Journal of the Serbian Chemical Society* 76 (2011) 1673.
171. W.X. Tu and H.F. Liu. *Chem. Mater.* **12** (2000), p. 564.
172. S.L.Knupp, W.Li, O.Paschos, T.M.Murray, J.Snyder, P.Haldar, *Carbon* **46** (2008) 1276.
173. W.Tu and H.Liu, *J. Mater. Chem.* **10** (2000), p. 2207.
174. Z.Liu, B.Guo, L.Hong, T.H.Lim, *Electrochem. Comm.* **8** (2006) 83.
175. K.J.Rao, B.Vaidhyanatham, M.Gangull, P.A.Ramakrishnan, *Chem. Mater.* **11** (1999), p. 882.
176. W.X.Chen, J.Y.Lee, Z.L.Liu, *Chem. Comm.* (2002) 2588.
177. H.P.Klug, L.E.Alexander, *X ray diffraction procedures* 2nd ed. Wiley, (1974) New York.
178. K.Kinoshita, J.T.Lundquist, P.Stonehart, *J.Electroanal. Chem.* 48 (1973) 157.
179. J.Solla-Gullon, P.Rodriguez, E.Herrero, A.Aldaz, J.M.Feliu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 (2008) 1359.
180. F.H.B.Lima,D.Profeti,WHLizcano-Valbuena,E.A.Ticianeli, E.R.Gonzalez, *J. Electroanal. Chem.* 617 (2008) 121.
181. K.Bergamaski, E.R.Gonzalez, F.C.Nart, *Electrochim Acta* 53 (2008) 4396.
182. G.Garcia,J.A.Silva-Chong, O.Guillen-Villafuerte, J.L.Rodriguez, E.R.Gonzalez, E.Pastor, *Catal. Today*, 116 (2006) 415.
183. F.Gloaguen, J.M.Leger, C.Lamy, A.Marmann, U.Stimming, R.Vogel, *Electrochim. Acta* 44 (1999) 1805.

184. Y.A.Chen, I.N. Bandeira, O.M.Rowe, G.Min, J. Mater. Sci. Letters 13 (1994) 1051.
185. D.R.M.Godoi, J.Perez, H.M.Villullas, J. Power Sources 195 (2010) 3394.
186. F.C.Simoes,D.M.DosAnjos, F.Vigier, J.M.Leger, F.Hahn, C.Coutanaceau, E.R.Gonzalez, G.tremiliosi-Filho, A.R.de Andre, P.Olivi, K.B.Kokoh, J. Power Sources, 167 (2007) 1.
187. Y.Wang, S,Song, G.Andreadis, H.Liu, P.Tsiakaras, J. Power Sources, 196 (2011) 4980.
188. A.Kowal, S.Lj.Gojković, K.S.Li, P.Olszewski, Z.E.Sung, Eleetrochem. Commun. 11 (2009) 724.
189. H.Li, G.Sun, L.Cao, L.Jiang, Q.Xin, Electrochim. Acta, 52 (2007) 6622.
190. F.Delime, J.M.Leger, C.Lamy, J. Appl. Electrochem. 28 (1998) 27.
191. Z.Liu, L.Hong, S.W.Tay, Mater. Chem. Phys. 105 (2007) 222.
192. D.S.Strmenic,D.V.Tripkovic,D.VanderVilet,K.C.Chang,V.Komanicky,H.You, G.Karapetrov,J.P.Greeley,V.R.stamenkovic, N.M.Markovic, J.Am. Soc. 130 (2008) 15332.
193. M.Hansen, K.Anderko, *Constitution of Binary Alloys*, 2nd edition, McGraw-Hill Book Company, New York, 1958.
194. M.Li,A.Kowal, K.Sasaki, N. Marinkovic, D.Su, E. Korach, P.Liu, R.R.Adzic, *Electrochim. Acta* **55** (2010) 4331.
195. M. Arnez, V. Stamenković, B. B. Blizanac, K. J. Mayrhofer, N. M. Marković, P. N. Ross, J. Catal. 232 (2005) 402
196. A.Miki, S.Ze, M.Osawa, Chem. Commun. (2002) 1500.
197. A.Cuesta, M.Escudero, B.Lanova, H.Baltruchat, Langmuir 25 (2009) 6500.
198. M.E.Gallager, C.A.Lucas, V.Stamenković, N.M.Marković, P.N.Ross, Surface Science 544 (2003) L729
199. E.Lee, A.Murthy, A.Manthiram, J.Electroanal.Chem, 659 (2011) 168.
200. M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution. National association of Corrosion Engineers, Houston, TX 1979.
201. V.R.Stamenković, B.S.Mun, K.J.J.Mayrhofer, P.N.Ross, N.M.Marković, J. Am. Chem. Soc. 128 (2006) 8813
202. K.Kinoshita, Modern Aspect in Electrochemistry, vol 14, New York, Plenum press, 1982.
203. D.Tripković, Doktorska disertacija, TMF (2008) Beograd.
204. Q.Xu, T.He, D.O.Wipf, Langmuir 23 (2007) 9098.
205. Q.Xu, E.Kreidler, D.O.Wipšf, T.He, J.Electrochem. Soc. 155 (2008) B228.

206. K.Hartl, M.Nesselberger, K.J.J.Mayhofer, S.Kunz, F.F.Schweinberger, G.H.Kwon, M.Hanzlik, U.Heiz, M.Arenz, *Electrochim. Acta* 56 (2010) 810.
207. Y.Sugawara, A.P.Yadav, A.Nishikata, T.Tsuru, *J.Electroanal. Chem.* 662 (2011) 379.
208. L.Tang, B.Han, K.Persson, C.Friesen, T.He, K.Sieradzki, G.Ceder, *J.American Chem. Soc.* 132 (2) (2010) 596.
209. K.J.J.Mayrhofer, J.C.Meier, S.J.Ashton, G.K.H.Wiberg, F.Kraus, M.Hanzlik, M.Arenz, *Electrochem. Commun.* 10 (2008) 1144.
210. A.Lopez-Cudero, J.Solla-Gullon, E.Herrero, A.Aldaz, J.M.Feliu, *J.Electroanal.Chem.* 644 (2010) 117.
211. V.Radmilović, T.J.Richardson, S.J.Chen, P.N.Ross, *J. Catalysis* 232 (2005) 199.
212. T.Matsui, K.Fujiwara, T.Okanishi, R.Kikuchi, T.Takeguchi, K.Eguchi, *J. Power Sources* 155 (2006) 152.
213. Y.Lin, S.Zhang, S.Yan, G.Liu, *Electrochim. Acta* 66 (2012) 1.
214. A.K.Shukla, A.S.Arco, K.M.El-Khatib, H.Kim, P.L.Antonucci, V.Antonucci, *Appl. Surface Science* 137 (1999) 20.
215. B.E.Hayden, M.E.Rendall, O.South, *J.Amer.Chem. Soc.* 125 (2003) 7738.
216. D.Tripković, S.Stevanović, A.Tripković, A.Kowal, V.M.Jovanović, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) B281-B289
217. A.Kelaidopoulou, E.Abelidou, G.Kokkinidis, *J. Applied Electrochem.*, 29 (1999) 1255.
218. L.Zheng, L.Xiong, Q.Liu, K.Han, W.Liu, Y.Li, K.Tao, L.Niu, Sh.Yang, J.Xia, *Electrochim. Acta* 56 (2011) 9860.
219. G.Stalnionis, L.Tamasauskaite-Tamasiunaite, V.Pautieniene, Z.Jusys, *J. Solid State Electrochem.*, 8 (2004) 900.
220. X.H. Xia, *Electrochim. Acta* 45 (1999) 1057.
221. G.Garcia, M.T.M.Koper, *Chem. Phys. Chem.* 12 (2011) 2064.
222. G.Garcia, M.T.M.Koper, *J.American Chem. Soc.* 131, (2009) 5384.
223. G.Garcia, M.T.M.Koper, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 (2008) 3802.
224. J.W. Spendelow, G.Q.Lu, P.J.A.Kenis, A.Wieckowski, *J.Electroanal.Chem.* 568 (2004) 215.
225. T.J.Schmidt, R.J.Behm, B.N.Grgur, N.M.Markovic, P.N.Ross, *Langmuir* 16 (2000) 8159.
226. C.Lucas, N.M.Marković, P.N.Ross, *Surf. Sci.* 448 (2000) 77.

227. A.L.Santos, D.Profeti, P.Olivi, *Electrochim.Acta* 50 (2005) 2615.
228. K.S.Lee, I.S.Park, Y.H.Jung, H.Y.Park, Y.E.Sung, *J. Catalysis* 258 (2008) 143.
229. E.W.Thorton, P.G.Harrison, *J. Chem. Soc.* 71 (1975) 2468.
230. A.V.Bandura, J.D.Kubicki, J.O.Sofa, *J. Phys. Chem. B* 112 (2008) 11616.
231. G.Santarossa, K.Hahn, A.Baiker, *Langmuir* 29 (2013) 5487.



## Biografija

Sanja Stevanović je rođena 1.02.1975. god. u Smederevu, Republika Srbija. Osnovnu i srednju školu završila je u Beogradu. Diplomirala je na Fakultetu za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu 26.04.2002.god. Magistarsku tezu pod naslovom "Oksidacija metanola na platinskim nanočesticama elektrohemijski istaloženim na staklasti ugljenik" odbranila je 8.06.2007. godine na Fakultetu za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu.

Od 1.10.2002. godine zaposlena je u Naučnoj ustanovi: Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Univerziteta u Beogradu, u Centru za elektrohemiju. U decembru 2007. godine izabrana je u zvanje istraživač saradnik. Tokom dosadašnjeg istraživačkog rada učestvovala je u realizaciji više projekata osnovnih istraživanja:

1. Elektrokataliza na nanošesticama: od model sistema do realnih katalizatora, Ministarstvo za nauku, tehnologiju i razvoj, Republika Srbija, 2001-2005. ON H-1796.
2. Kompozitni materijali na bazi ugljenika, metala i oksida metala u elektrokatalizi i procesima skladištenja energije Ministarstvo za nauku, tehnologiju i razvoj, Republika Srbija, 2005-2010. 142048.
3. Novi materijali za primenu u gorivim spregovima sa polimernom membranom, Ministarstvo za nauku, tehnologiju i razvoj, Republika Srbija, 2005-2010. ON H-142056.
4. Nov pristup u dizajniranju materijala za konverziju i skladištenje energije, Ministarstvo prosvete i nauke Republike Srbije, 2011-2014, ON H-172060.

Rezultati dosadašnjeg naučno istraživačkog rada prikazani su u 23 rada objavljenih u časopisima od međunarodnog značaja od toga 12 radova u vrhunskim međunarodnim časopisima (M21), 4 rada u istaknutim međunarodnim časopisima (M22), 9 radova u međunarodnom časopisu (M23), 11 radova saopštenih na međunarodnom skupu štampanom u celini, 2 rada štampana u časopisima nacionalnog značaja, 2 rada saopštena na nacionalnim skupovima štampani u celini, 12 saopštenih radova na međunarodnim skupovima štampanih u izvodu i 2 rada saopštena na skupu nacionalnog značaja štampanih u izvodu. Prema SCI (Scopus) listi publikovani radovi su do sada citirani 124 puta.

### **Objavljeni radovi koji čine deo doktorske disertacije:**

Rezultati ove doktorske disertacije objavljeni su na osnovu rezultata istraživanja u okviru rada na doktorskoj disertaciji u obliku 4 rada međunarodno priznatim naučnim časopisima, od kojih je jedan na recenziji, jednog saopštenja na međunarodnom skupu štampanog u celini i 3 saopštenja na međunarodnom skupu štampanog u izvodu.

#### **M 22 Rad objavljen u časopisu međunarodnog značaja – istaknuti međunarodni časopis**

1. **Stevanovic Sanja I**, Tripkovic Dusan V, Rogan Jelena R, Popovic Ksenija Dj, Lovic Jelena D, Tripkovic Amalija V, Jovanovic Vladislava M. „*Microwave-assisted polyol synthesis of carbon-supported platinum-based bimetallic catalysts for ethanol oxidation*“, Journal of Solid State Electrochemistry, (2012), vol. 16 br. 10, str. 3147-3157.

#### **M23 Rad objavljen u časopisu međunarodnog značaja**

1. **Stevanovic Sanja I**, Tripkovic Dusan V , Rogan Jelena R, Minic Dragica M , Gavrilovic A, Tripkovic Amalija V, Jovanovic Vladislava M. „*Enhanced activity in ethanol oxidation of Pt(3)Sn electrocatalysts synthesized by microwave irradiation*“, Russian Journal of Physical Chemistry A, (2011), vol. 85 br. 13, str. 2299-2304.

2. **Stevanovic Sanja I**, Tripkovic Dusan V, Poleti Dejan D, Rogan Jelena R, Tripkovic Amalija V, Jovanovic Vladislava M, „*Microwave synthesis and characterization of Pt and Pt-Rh-Sn electrocatalysts for ethanol oxidation*“, Journal of the Serbian Chemical Society, (2011), vol. 76 br. 12, str. 1673-1685.

#### **Rad saopšten na skupu međunarodnog značaja štampan u celini:**

1. **Stevanović Sanja I**, Tripković Dušan V, Rogan Jelena R, Minić Dragica M, Gavrilović Aleksandra A, Tripković Amalija V, Jovanović Vladislava M, „*Microwave assisted synthesis of Pt and Pt<sub>3</sub>Sn electrocatalysts for ethanol oxidation*“, 10th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Proceedings E-O-2, Belgrade, Serbia, 21-24 September 2010.

#### **Rad saopšten na skupu međunarodnog značaja štampan u izvodu:**

1. **Stevanovic Sanja I**, Tripkovic Dusan V, Poleti Dejan D, Rogan Jelena R, Tripkovic Amalija V, Jovanović Vladislava M, „*Microwave synthesis and*

*characterization of Pt and Pt-Rh-Sn electrocatalysts for ethanol oxidation*“, Ninth Young Researchers Conference – Materials Science and Engineering, December 20-22, 2010. Belgrade, Serbia.

2. **S. Stevanović**, D. Tripković, V. Tripković, D. Minić, A.Gavrilović, K. Popović, A. Tripković and V.M. Jovanović: „*Insight of Sn influence on formic acid oxidation at Pt based catalysts*“, 63rd Meeting of International Society of Electrochemistry, Prague (Czech Republic), August 2012, Book of Abstracts, S05-027.

3. **S. Stevanović**, D. Tripković, J. Rogan, J. Lović, K. Popović, A. Tripković and V.M. Jovanović: „*Ehanol oxidation on carbon supported platinum based bimetallic catalysts synthesized by microwave assisted polyol procedure*“, 63rd Meeting of International Society of Electrochemistry, Prague (Czech Republic), August 2012, Book of Abstracts, S05-052.

Прилог 1.

## Изјава о ауторству

Потписани-а \_\_\_\_\_

Сања Стевановић \_\_\_\_\_

број индекса \_\_\_\_\_

### Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

\_\_\_\_\_

Синтеза и карактеризација платинских легура за анодне реакције у горивим  
спреговима

\_\_\_\_\_

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, \_\_23.октобра 2012. године \_\_\_\_\_

  
\_\_\_\_\_

Прилог 2.

**Изјава о истоветности штампане и електронске  
верзије докторског рада**

Име и презиме аутора

Сања Стевановић \_\_\_\_\_

Број индекса \_\_\_\_\_

Студијски програм \_\_\_\_\_

Наслов рада Синтеза и карактеризација платинских легура за анодне реакције у горивим спреговима

Ментор Проф. Др Драгица

Минић \_\_\_\_\_

Потписани/а \_\_Сања Стевановић \_\_\_\_\_

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Београду, \_\_23.10.2013.\_\_ године \_\_\_\_\_

*Сања Стевановић*

Прилог 3.

## Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

---

Синтеза и карактеризација платинских легура за анодне реакције у горивим спреговима

---

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, \_\_\_\_\_23.10.2013. godine\_\_\_\_\_

*Сања Цветковић*

1. Ауторство - Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
- ③ Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. Ауторство – без прераде. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.